



**Fernando Jorge Gomes da Costa**  
Mestre em Bioenergia

## **Fitoremediação de Águas Residuais Contaminadas com Zn ou Cu Utilizando *Arundo donax* L.**

Dissertação para obtenção do grau de Doutor em  
Energia e Bioenergia

Orientadora: Prof. Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando  
(Professora Auxiliar da FCT/UNL)

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Pedro Manuel Corrêa Calvente Barahona (FCT/UNL)  
Arguentes: Prof. Doutora Helena Margarida Nunes Pereira (ISA/UTL)  
Prof. Doutor João Paulo Tavares de Almeida Fernandes (ECT/UE)

Vogais: Prof. Doutor Salvatore Luciano Cosentino (DISPA/UC)  
Prof. Doutora Maria Dolores Curt Fernández De La Mora (UPM)  
Prof. Doutora Benilde Simões Mendes (FCT/UNL)  
Prof. Doutora Maria Paula Amaro de Castilho Duarte (FCT/UNL)  
Prof. Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando (FCT/UNL)



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro de 2014**

**Fernando Jorge Gomes da Costa**

**Fitoremediação de águas residuais contaminadas com  
Zn ou Cu utilizando *Arundo donax* L.**

Orientadora: Prof. Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando  
(Professora Auxiliar da FCT/UNL)



**Setembro de 2014**

“Fitoremediação de águas residuais contaminadas com Zn ou Cu utilizando *Arundo donax* L.”  
© Fernando Jorge Gomes da Costa, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

## AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Benilde Mendes, por toda a ajuda e apoio que me concedeu desde a licenciatura e por ter criado todas as condições para a realização desta dissertação e de muitos outros trabalhos na sua equipa.

À Professora Doutora Ana Luísa Fernando pela pronta aceitação da orientação desta dissertação e pela minha integração no projecto OPTIMA. Por todos os ensinamentos, discussões e disponibilidade, que permitiram concluir este trabalho.

Ao Bruno Barbosa, pelas incontáveis horas de discussão que conduziram a muitos dos resultados expressos neste trabalho, pela ajuda na obtenção de muitos dos resultados laboratoriais e por todos os momentos que passámos dentro e fora do laboratório. Ficará para sempre a amizade.

À Sarah Sidella, Sara Boléo, Vanessa Bandarra, Mariana Coutinho, Ana Paula Lopes, João Lino e Raquel Borda de Água pela excelente colaboração prestada na realização do trabalho experimental. Muito obrigado a todos.

À restante equipa do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa, expresso também um especial agradecimento pelo acolhimento e por toda a ajuda proporcionada, em especial à D. Rita e à D. Rosa e à Professora Doutora Paula Duarte no apoio às análises realizadas no Microtox.

Ao Eng.º Charrua por ter gentilmente cedido a água residual, imprescindível à realização deste trabalho.

À Uniao Europeia, por ter financiado o projecto OPTIMA (Optimization of perennial grasses for biomass production, Grant Agreement No: 289642, Collaborative project, FP7-KBBE-2011.3.1-02).

À minha família. À Inês, agradeço-lhe a motivação, ajuda, compreensão e por todo o esforço que teve de encontrar para suportar, sozinha, todas as responsabilidades que deveriam ser partilhadas. Ao Diogo, que nasceu no decurso deste trabalho, tenho que lhe pedir desculpa pelas minhas ausências e por não ter acompanhado algumas das suas importantes fases de crescimento.

## RESUMO

A maioria dos países está demasiado dependente dos combustíveis fósseis para satisfazer as suas necessidades energéticas, em todos os seus principais sectores de actividade. A produção de culturas energéticas tem vindo a ser equacionada como uma alternativa muito promissora para substituir parcialmente esses recursos fósseis na produção de energia. De entre as diversas espécies, preferencialmente não alimentares, que podem ser cultivadas com o intuito de utilizar a sua biomassa para produzir energia, o *Arundo donax* apresenta-se como uma das mais promissoras, devido à sua elevada produtividade, resistência a baixos regimes hídricos, característicos dos países mediterrânicos nos meses de Verão, e a pragas. Para além do potencial de utilização como cultura energética, o *Arundo donax* também apresenta capacidade para remover metais pesados do substrato onde se encontra estabelecido, podendo ser utilizado para remover contaminantes do solo e das águas residuais. A utilização de águas residuais para irrigação de culturas energéticas, permite, não só, contrabalançar a escassez ou a sazonalidade da precipitação, mas também reduzir a necessidade de utilização de fertilizantes, combinando assim vantagens ambientais e económicas. Neste trabalho, foi avaliada a capacidade do *Arundo donax* na fitorremediação de águas residuais contendo zinco ou cobre, nomeadamente os efeitos na sua produtividade e qualidade da biomassa, bem como a capacidade de extrair aqueles metais da água residual afluyente. Este ensaio foi realizado em vasos, em condições controladas, com diferentes regimes hídricos e com a duração de dois ciclos vegetativos. Os resultados obtidos permitem verificar que as concentrações de zinco e cobre testadas não afectam grandemente a produtividade nem a qualidade da biomassa produzida. Verificou-se uma maior acumulação de zinco nos rizomas e nas folhas e uma maior acumulação de cobre nas folhas e nas raízes. O sistema solo-planta consegue reter acima de 90% do zinco/cobre afluyente, resultando na depuração da água residual. As percentagens de remoção pela planta podem ser superiores a 8% e 3% para zinco e para cobre, respectivamente. A rega de *Arundo* com águas residuais contaminadas com zinco ou cobre apresenta vantagens do ponto de vista ambiental, nomeadamente em termos de sequestro de carbono e na depleção de recursos hídricos e minerais. Além disso a biomassa pode ser valorizada economicamente para produção de energia ou biomateriais.

**Palavras-Chave:** *Arundo donax*; culturas energéticas; fitorremediação; hiperacumulação; águas residuais, zinco, cobre.

## ABSTRACT

Most of the countries are too dependent on fossil fuels to meet their energy needs. The production of energy crops has been presented as a very promising alternative to partially replace the fossil fuels. Among the various species (preferably non-food) which can be grown to generate energy *Arundo donax* is presented as one of the most promising because of its high productivity, resistance to low water regimes, characteristic of the Mediterranean countries during summer, and pests. Beyond the potential for use as an energy crop *Arundo donax* can also be used to remove contaminants as heavy metals from soil and from wastewaters. The use of wastewaters for energy crops irrigation allows not only counteracting the shortage or the precipitation seasonality but also reduces the need of fertilizers, combining environmental and economic advantages. This study evaluated *Arundo donax* ability to phytoremediate wastewaters containing zinc or copper, in particular the effects on biomass productivity and biomass quality as well as the ability to extract those metals from wastewaters. The trials were conducted in pots under controlled conditions, with different water regimes in two growing cycles. The results indicated that the tested concentrations of zinc or copper did not greatly affect biomass productivity or biomass quality. Zinc accumulation occurred mostly in rhizomes and leaves and copper accumulation occurred mostly in leaves and roots. The soil-plant system retained over 90% of zinc/copper resulting in wastewater depuration. Zinc or copper removal percentages can be above 8% and 3% respectively for *Arundo*. The use of zinc or copper contaminated wastewaters to irrigate *Arundo* also presents environmental advantages in terms of carbon sequestration and water and mineral resources depletion. Furthermore produced biomass can be economically valued for energy production or biomaterials.

**Keywords:** *Arundo donax*; energy crops; phytoremediation; hyperaccumulation; wastewater, zinc, copper.

## ÍNDICE DE MATÉRIAS

1	INTRODUÇÃO .....	2
2	PRODUÇÃO DE CULTURAS ENERGÉTICAS .....	5
3	DESCRIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO GÉNERO <i>ARUNDO</i> .....	16
3.1	Produtividade, Processamento e Utilização do <i>Arundo</i> .....	18
3.2	Potencial de Fitorremediação .....	21
3.3	Potencial de Fitodepuração .....	23
4	ÁGUAS RESIDUAIS – ASPECTOS GERAIS .....	25
4.1	Águas Residuais Agropecuárias .....	26
4.1.1	Águas Residuais de Suinicultura .....	28
4.1.2	Sistemas de Tratamento de Águas Residuais .....	29
4.2	Utilização de Plantas Macrófitas para Extração de Constituintes da Água .....	31
4.3	Vantagens e Desvantagens da Utilização de Águas Residuais na Irrigação de Culturas Energéticas .....	35
5	OBJECTIVOS DO TRABALHO .....	40
6	METODOLOGIA .....	43
6.1	Metodologias Analíticas Aplicadas na Caracterização da Água Residual/Torneira e dos Percolados .....	47
6.2	Metodologias Analíticas Aplicadas à Caracterização do Solo .....	49
6.3	Metodologias Aplicadas na Caracterização da Biomassa .....	51
6.4	Tratamento Estatístico dos Resultados .....	53
6.5	Avaliação do Impacte Decorrente da Reutilização de Águas Residuais Contendo Zinco ou Cobre na Produção de <i>Arundo donax</i> .....	53
7	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO .....	55
7.1	Caracterização Química das Águas Residuais de Suinicultura e da água da torneira .....	55
7.2	Caracterização da Biomassa .....	58
7.2.1	Parâmetros Morfológicos .....	58
7.2.2	Produtividade .....	66
7.2.3	Parâmetros Químicos .....	76
7.3	Caracterização da Qualidade do Solo Utilizado no Ensaio .....	96

7.4	Caracterização da Água de Percolação Obtida nos Ensaios .....	106
7.5	Avaliação da Fitorremediação.....	111
7.5.1	Balanço de massas ao ensaio de fitorremediação .....	119
7.6	Avaliação do Impacte Decorrente da Reutilização de Águas Residuais Contendo Zinco ou Cobre na Produção de <i>Arundo donax</i> .....	122
7.6.1	Produção de Energia.....	122
7.6.2	Fixação de Anidrido Carbónico .....	124
7.6.3	Emissões de Gases com Efeito de Estufa.....	126
7.6.4	Emissões de Compostos Azotados .....	129
7.6.5	Recursos hídricos e recursos minerais.....	134
7.6.6	Outras Emissões .....	135
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	139
9	RECOMENDAÇÕES DE TRABALHO FUTURO .....	143
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	145



## ÍNDICE DE QUADROS

<b>Quadro 2.1.</b> Produção de madeira para combustível, por região. ....	9
<b>Quadro 2.2.</b> Área ocupada por alguns tipos de culturas energéticas na Europa. ....	10
<b>Quadro 2.3.</b> Rendimento e custo de produção para algumas culturas energéticas.....	10
<b>Quadro 2.4.</b> Necessidade hídrica média para a produção das culturas energéticas mundialmente mais importantes. ....	14
<b>Quadro 3.1.</b> Conteúdo nutricional do <i>Arundo</i> . (Unidade: % ms).....	20
<b>Quadro 4.1.</b> Tabela de equivalência entre os resíduos de criação animal e o número de habitantes geradores de igual poluição.....	27
<b>Quadro 4.2.</b> Características médias de águas residuais com diferentes origens. ....	27
<b>Quadro 4.3.</b> Conteúdo médio de nutrientes dos dejetos de suínos de acordo com o teor de sólidos. ....	29
<b>Quadro 4.4.</b> Concentração média nos tecidos das plantas, concentração mínima na planta para ser considerada acumuladora e concentração mínima na planta para ser considerada hiperacumuladora, por elemento. Valores expressos em $\text{mg.kg}^{-1}$ (massa seca).....	33
<b>Quadro 4.5.</b> Plantas utilizadas para extração de constituintes. ....	34
<b>Quadro 4.6.</b> Resumo dos principais benefícios e constrangimentos relacionados com a utilização da água residual na irrigação de culturas energéticas (detalhes e referências descritos no texto)....	38
<b>Quadro 6.1.</b> Definição dos parâmetros a analisar na água residual/torneira, nos percolados, nas diferentes fracções da planta e no solo.....	47
<b>Quadro 6.2.</b> Análises físico-químicas realizadas à amostra de água da torneira, à amostra de água residual de suinicultura e às amostras das águas residuais percoladas.....	48
<b>Quadro 6.3.</b> Análises físico-químicas realizadas às amostras do perfil superior e inferior de solo.	50
<b>Quadro 6.4.</b> Parâmetros morfológicos avaliados por estrutura da planta e respectiva metodologia. ....	52
<b>Quadro 6.5.</b> Parâmetros físico-químicos avaliados por estrutura da planta e respectiva metodologia.....	52
<b>Quadro 7.1.</b> Caracterização físico-química média da água da torneira e das águas residuais de suinicultura utilizadas no ensaio de fitorremediação e respectiva comparação com o anexo XVI do Decreto-Lei nº 236/98. ....	56
<b>Quadro 7.2.</b> Volume de água residual utilizada na irrigação de cada ensaio e respectiva massa de zinco e de cobre adicionada por regime de irrigação. Valores anuais.....	57
<b>Quadro 7.3.</b> Produtividade do <i>Arundo</i> por estrutura da planta, regime hídrico e nível de contaminação com zinco, em cada ciclo vegetativo em $\text{g.m}^{-2}$ .....	66

<b>Quadro 7.4.</b> Produtividade do <i>Arundo</i> por estrutura da planta, regime hídrico e nível de contaminação com cobre, em cada ciclo vegetativo em g.m <sup>-2</sup> . ....	67
<b>Quadro 7.5.</b> Teor médio de fibra nos caules, por nível de contaminação (% ms). ....	76
<b>Quadro 7.6.</b> Teor de cinzas por estrutura da planta, manta morta e biomassa não <i>Arundo</i> , para cada regime hídrico e nível de contaminação com zinco, em cada ciclo vegetativo. Resultados em % ms. ....	78
<b>Quadro 7.7.</b> Teor de cinzas por estrutura da planta, manta morta e biomassa não <i>Arundo</i> , para cada regime hídrico e nível de contaminação com cobre, em cada ciclo vegetativo. Resultados em % ms. ....	79
<b>Quadro 7.8.</b> Concentração média de zinco nas diferentes estruturas da planta, regime hídrico e ciclo vegetativo, em mg.kg <sup>-1</sup> . ....	83
<b>Quadro 7.9.</b> Concentração média de cobre nas diferentes estruturas da planta, regime hídrico e ciclo vegetativo, em mg.kg <sup>-1</sup> . ....	83
<b>Quadro 7.10.</b> Coeficientes de correlação entre a massa de zinco/cobre exportada pela estrutura da planta e a massa estimada de zinco/cobre adicionada ao solo. ....	89
<b>Quadro 7.11.</b> Teor médio de azoto determinado em cada estrutura da planta, por nível de contaminação, regime hídrico e ciclo vegetativo, em % ms. ....	90
<b>Quadro 7.12.</b> Teor médio de fósforo determinado em cada estrutura da planta, por nível de contaminação, regime hídrico e ciclo vegetativo, em % ms. ....	92
<b>Quadro 7.13.</b> Teor de metais nos caules, por nível de contaminação, regime hídrico e ciclo vegetativo, em mg.kg <sup>-1</sup> (K em g.kg <sup>-1</sup> ). ....	93
<b>Quadro 7.14.</b> Teor de metais nas folhas, por nível de contaminação, regime hídrico e ciclo vegetativo, em mg.kg <sup>-1</sup> (K em g.kg <sup>-1</sup> ). ....	94
<b>Quadro 7.15.</b> Teor de metais nas raízes e nos rizomas, por nível de contaminação e regime hídrico, em mg.kg <sup>-1</sup> (Al, Fe, K em g.kg <sup>-1</sup> ). ....	95
<b>Quadro 7.16.</b> Caracterização química inicial do solo utilizado no ensaio de fitorremediação. ....	97
<b>Quadro 7.17.</b> Concentração de zinco e de cobre adicionado anualmente ao solo, por regime hídrico. ....	98
<b>Quadro 7.18.</b> Resumo da caracterização química do solo no final do segundo ciclo vegetativo de acordo com o tipo de ensaio (com e sem plantas), regime hídrico e nível de contaminação.(*) valor médio dos diferentes regimes de contaminação ....	104
<b>Quadro 7.19.</b> Quadro resumo relativo aos parâmetros físico-químicos analisados nos diversos percolados obtidos para os ensaios contaminados com zinco. ....	108
<b>Quadro 7.20.</b> Quadro resumo relativo aos parâmetros físico-químicos analisados nos diversos percolados obtidos para os ensaios contaminados com cobre. ....	109
<b>Quadro 7.21.</b> Percentagem de retenção de zinco nos vasos com plantas e nos vasos sem plantas, por regime hídrico e nível de contaminação, ao longo do ensaio. ....	118

<b>Quadro 7.22.</b> Percentagem de retenção de cobre nos vasos com plantas e nos vasos sem plantas, por regime hídrico e nível de contaminação, ao longo do ensaio. ....	119
<b>Quadro 7.23.</b> Balanço de massas ao zinco, por nível de contaminação e regime hídrico.....	120
<b>Quadro 7.24.</b> Balanço de massas ao cobre, por nível de contaminação e regime hídrico. ....	121

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Consumo médio de biomassa (anual) para produção de energia nos diversos países da União Europeia entre 2002 e 2012. (Eurostat, 2014).....	6
<b>Figura 2.2.</b> Produção de biocombustíveis a partir de biomassa e resíduos nos diversos países da União Europeia entre 2001 e 2012. (Eurostat, 2014).....	6
<b>Figura 2.3.</b> Produção primária anual de culturas oleaginosas. (FAOSTAT, 2014).....	7
<b>Figura 2.4.</b> Produção primária anual de cana-de-açúcar. (FAOSTAT, 2014).....	8
<b>Figura 2.5.</b> Produção primária anual de milho. (FAOSTAT, 2014) .....	8
<b>Figura 3.1.</b> <i>Arundo donax</i> . a) Representação esquemática (Hitchcock, 1950). b) Representação fotográfica. ....	17
<b>Figura 6.1.</b> Rizoma e parte aérea de um exemplar de <i>Arundo donax</i> .....	43
<b>Figura 6.2.</b> Esquema dos ensaios para os vasos com e sem plantas, considerando os três regimes de irrigação, bem como as concentrações de Zn e Cu nas águas de irrigação. O controlo apenas foi irrigado com água da torneira do <i>Campus</i> FCT-UNL.....	45
<b>Figura 7.1.</b> Altura média do caule mais alto nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos. ....	59
<b>Figura 7.2.</b> Diâmetro basal médio dos caules nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos. ....	60
<b>Figura 7.3.</b> Número médio de nós para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos. ....	60
<b>Figura 7.4.</b> Distância média de entrenós para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos. ....	61
<b>Figura 7.5.</b> Número médio de caules por vaso para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.....	62
<b>Figura 7.6.</b> Número médio de folhas para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos. ....	63
<b>Figura 7.7.</b> Índice de área foliar para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos. ....	64
<b>Figura 7.8.</b> Média do comprimento máximo das raízes para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b).....	65
<b>Figura 7.9.</b> Produtividade média dos caules nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos. ....	68
<b>Figura 7.10.</b> Interação entre o regime hídrico e o nível de contaminação com zinco (a) e com cobre (b) para os caules no segundo ciclo vegetativo. ....	69

<b>Figura 7.11.</b> Produtividade média das folhas, incluindo a manta morta, nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.....	70
<b>Figura 7.12.</b> Interação entre o regime hídrico e o nível de contaminação com zinco (a) e com cobre (b) para as folhas no segundo ciclo vegetativo. ....	71
<b>Figura 7.13.</b> Produtividade das raízes nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b).....	72
<b>Figura 7.14.</b> Interação entre o regime hídrico e o nível de contaminação com zinco (a) e com cobre (b) para as raízes. ....	73
<b>Figura 7.15.</b> Produtividade dos rizomas nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b).....	73
<b>Figura 7.16.</b> Produtividade dos rizomas nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b).....	74
<b>Figura 7.17.</b> Produtividade acumulada do <i>Arundo</i> expressa nas diferentes fracções da planta e nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) no fim do segundo ciclo vegetativo.....	74
<b>Figura 7.18.</b> Produtividade total por regime de contaminação para os ensaios de contaminação...	75
<b>Figura 7.19.</b> Teor de cinza nos caules para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) nos dois ciclos vegetativos. ....	80
<b>Figura 7.20.</b> Teor de cinza nos rizomas para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) nos dois ciclos vegetativos. ....	81
<b>Figura 7.21.</b> Concentração média de zinco (a) e de cobre (b) nos caules para os diferentes regimes de irrigação nos dois ciclos vegetativos. ....	84
<b>Figura 7.22.</b> Concentração média de zinco (a) e de cobre (b) nas folhas para os diferentes regimes de irrigação nos dois ciclos vegetativos. ....	84
<b>Figura 7.23.</b> Razão entre a concentração de zinco no solo e a concentração de zinco nas folhas no primeiro (a) e segundo ciclo vegetativo (b). ....	86
<b>Figura 7.24.</b> Concentração média de zinco (a) e de cobre (b) nas raízes para os diferentes regimes de irrigação nos dois ciclos vegetativos. ....	87
<b>Figura 7.25.</b> Razão entre a concentração de cobre adicionada ao solo e a concentração de cobre nas raízes. ....	88
<b>Figura 7.26.</b> Concentração média de zinco (a) e de cobre (b) nos rizomas para os diferentes regimes de irrigação nos dois ciclos vegetativos.....	88
<b>Figura 7.27.</b> Correlação entre a massa total de zinco (a) e de cobre (b) exportada pela planta e a massa estimada de zinco/cobre no solo.....	90
<b>Figura 7.28.</b> Concentração total de zinco (a) e de cobre (b) no solo, por regime hídrico, nos ensaios com e sem plantas.....	99

<b>Figura 7.29.</b> Concentração total de zinco (a) e de cobre (b) nos perfis superior e inferior do solo, nos ensaios com e sem plantas. ....	99
<b>Figura 7.30.</b> Concentração biodisponível de zinco (a) e de cobre (b) no solo, por regime hídrico, nos ensaios com e sem plantas, obtida após extração com EDTA 0,05M. ....	100
<b>Figura 7.31.</b> Concentração biodisponível de zinco (a) e de cobre (b) nos perfis superior e inferior do solo, nos ensaios com e sem plantas, obtida após extração com EDTA 0,05M. ....	101
<b>Figura 7.32.</b> Concentração móvel de zinco (a) e de cobre (b) no solo, por regime hídrico, nos ensaios com e sem plantas, obtida após extração com $\text{CaCl}_2$ 0,01M. ....	102
<b>Figura 7.33.</b> Concentração móvel de zinco (a) e de cobre (b) nos perfis superior e inferior do solo, nos ensaios com e sem plantas, obtida após extração com $\text{CaCl}_2$ 0,01M. ....	102
<b>Figura 7.34.</b> Distribuição das fracções de zinco nos vasos com plantas (a) e sem plantas (b) por perfil de solo e nível de contaminação. ....	103
<b>Figura 7.35.</b> Distribuição das fracções de cobre nos vasos com plantas (a) e sem plantas (b) por perfil de solo e nível de contaminação. ....	103
<b>Figura 7.36.</b> Evolução das perdas de zinco por percolação nos vasos com e sem plantas. ....	110
<b>Figura 7.37.</b> Evolução das perdas de cobre por percolação nos vasos com e sem plantas. ....	111
<b>Figura 7.38.</b> Teor acumulado de zinco (a) e de cobre (b), compartimentado por estrutura da planta, para cada regime de irrigação e nível de contaminação. ....	113
<b>Figura 7.39.</b> Factor de bioacumulação da planta por nível de irrigação no final do segundo ciclo vegetativo ....	114
<b>Figura 7.40.</b> Razão entre a concentração obtida na biomassa aérea e a concentração obtida na biomassa radicular em zinco (a) e em cobre (b), em função do regime hídrico aplicado. ....	115
<b>Figura 7.41.</b> Percentagem de remoção de zinco (a) e de cobre (b) pela biomassa a partir da massa total de metal adicionado por regime de irrigação e ciclo vegetativo. ....	116
<b>Figura 7.42.</b> Percentagem de remoção de zinco (a) e de cobre (b) considerando apenas a fracção biodisponível no solo. ....	116
<b>Figura 7.43.</b> Esquema genérico do balanço de massas ao zinco e ao cobre no ensaio de fitoremediação. ....	120
<b>Figura 7.44.</b> Correlação entre a massa de zinco adicionada ao solo e a massa de zinco removida pela planta (a) e retida pelo solo (b). ....	120
<b>Figura 7.45.</b> Correlação entre a massa de cobre adicionada ao solo e a massa de cobre removida pela planta (a) e retida pelo solo (b). ....	122
<b>Figura 7.46.</b> Quantidade de energia obtida, por processo de conversão e por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 950mm. ....	123

<b>Figura 7.47.</b> Quantidade de energia obtida, por processo de conversão e por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 475mm. ....	123
<b>Figura 7.48.</b> Quantidade de energia obtida, por processo de conversão e por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 238mm. ....	124
<b>Figura 7.49.</b> Quantidade de carbono fixado pelas folhas, por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 950mm. ....	125
<b>Figura 7.50.</b> Quantidade de carbono fixado pelas folhas, por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 475mm. ....	125
<b>Figura 7.51.</b> Quantidade de carbono fixado pelas folhas, por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 238mm. ....	126
<b>Figura 7.52.</b> Quantidade anual de anidrido carbônico não libertada por hectare, por processo de conversão e por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 950mm. ....	127
<b>Figura 7.53.</b> Quantidade anual de anidrido carbônico não libertada por hectare, por processo de conversão e por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 475mm. ....	128
<b>Figura 7.54.</b> Quantidade anual de anidrido carbônico não libertada por hectare, por processo de conversão e por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 238mm. ....	128
<b>Figura 7.55.</b> Emissões estimadas de compostos azotados para o ar, solo e água devido à combustão, aplicação de fertilizantes e irrigação com águas residuais por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 950mm. ....	130
<b>Figura 7.56.</b> Emissões estimadas de compostos azotados para o ar, solo e água devido à combustão, aplicação de fertilizantes e irrigação com águas residuais por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 475mm. ....	130
<b>Figura 7.57.</b> Emissões estimadas de compostos azotados para o ar, solo e água devido à combustão, aplicação de fertilizantes e irrigação com águas residuais por nível de contaminação, para o primeiro (a) e segundo (b) ciclo vegetativo, no nível de irrigação correspondente a 238mm. ....	131

## Abreviaturas, Siglas e Símbolos

$\%_{\text{ms}}$	percentagem expressa em massa seca
$\text{€} \cdot \text{t}^{-1}_{\text{ms}}$	Euro por tonelada, expresso em massa seca
<b>ARCuI</b>	água residual contaminada com cobre numa concentração de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
<b>ARCuII</b>	água residual contaminada com cobre numa concentração de $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
<b>ARZnI</b>	água residual contaminada com zinco numa concentração de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
<b>ARZnII</b>	água residual contaminada com zinco numa concentração de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
<b>CBO5</b>	Carência bioquímica de oxigénio ao 5º dia
<b>COT</b>	carbono orgânico total
<b>CQO</b>	Carência química de oxigénio
<b>IAF</b>	índice de área foliar
<b>kTEP</b>	quilotonelada equivalente de petróleo
<b>L/S</b>	razão líquido-sólido
<b>LD</b>	limite de detecção
<b>ms</b>	massa seca
<b>MTEP</b>	megatonelada equivalente de petróleo
<b>NO<sub>x</sub></b>	óxidos de azoto
<b>SO<sub>x</sub></b>	óxidos de enxofre
<b>SST</b>	Sólidos suspensos totais
<b>t<sub>ms</sub></b>	tonelada, expressa em massa seca
<b>ufc</b>	unidade formadora de colónia

**Nota:** em todos os gráficos que resultam da obtenção de dados experimentais, são apresentados os resultados médios dos replicados e as barras de erro correspondem ao desvio padrão.



# **CAPÍTULO 1**

---

## **INTRODUÇÃO**

# 1 INTRODUÇÃO

Uma nova forma de aproveitamento energético, renovável, consiste na utilização de culturas para a obtenção de energia (culturas energéticas). No entanto, a produção intensiva de culturas energéticas tem sido alvo de críticas devido à pressão que podem exercer nos recursos naturais (biodiversidade, água, solo, entre outros). Além disso, as culturas energéticas, entram em competição com as alimentares pelo uso do solo, pelo fornecimento de água, de pesticidas e fertilizantes e outros (mão-de-obra, maquinaria e combustíveis, por exemplo).

Neste sentido, a utilização de águas residuais tratadas na irrigação de culturas energéticas pode contribuir para a sustentabilidade da sua produção. A necessidade de fertilizantes e água (sobretudo na orla mediterrânica) para a produção de culturas energéticas, conjugada com a necessidade de melhorar a qualidade dos efluentes finais lançados nos solos e cursos de água, mas que muitas vezes ainda comportam elevados níveis de iões (amónio, nitrato, sódio, cloreto), oferece uma oportunidade para reduzir os custos ambientais e económicos associados às plantações de culturas energéticas.

A presente dissertação pretende, como tal, estudar o efeito da reutilização de águas residuais contaminadas com zinco ou com cobre na produção e qualidade da cana (*Arundo donax* L.), uma cultura que se apresenta como uma fonte de matéria-prima de baixo custo para inúmeras aplicações e indústrias, casos das de pasta de papel e fibras, assim como as de produção de energia. O potencial de fitorremediação das águas residuais contaminadas com cobre e zinco é também avaliado nesta dissertação.

Assim, o enquadramento sobre o tema em estudo, inicia-se pela abordagem à produção de culturas energéticas (capítulo 2) e ao *Arundo donax*, onde se inclui a sua descrição e caracterização, uma vez que é esta a planta seleccionada para o estudo (capítulo 3). No capítulo 4 são indicados os aspectos gerais das águas residuais, particularizando para as águas residuais de suinicultura e para a contaminação com zinco e cobre, dado o objectivo do estudo. Por fim, é feito o enquadramento do uso da fitorremediação no tratamento das águas residuais, sublinhando as vantagens e desvantagens dessa reutilização na produção de culturas energéticas.

No capítulo 6 é apresentada a metodologia que será utilizada de forma a serem cumpridos os objectivos do estudo (capítulo 5).

No capítulo 7 são apresentados os resultados experimentais obtidos e a respectiva interpretação e discussão, finalizando-se com as considerações finais (capítulo 8) e uma breve recomendação sobre eventuais linhas de trabalho de investigação e desenvolvimento tecnológico que podem ser desenvolvidas a partir desta dissertação (capítulo 9). Apresentam-se também, no capítulo 10, as referências bibliográficas utilizadas para formular o enquadramento do estado da arte e suportar a discussão dos resultados obtidos.

# **CAPÍTULO 2**

---

## **PRODUÇÃO DE CULTURAS ENERGÉTICAS**

## 2 PRODUÇÃO DE CULTURAS ENERGÉTICAS

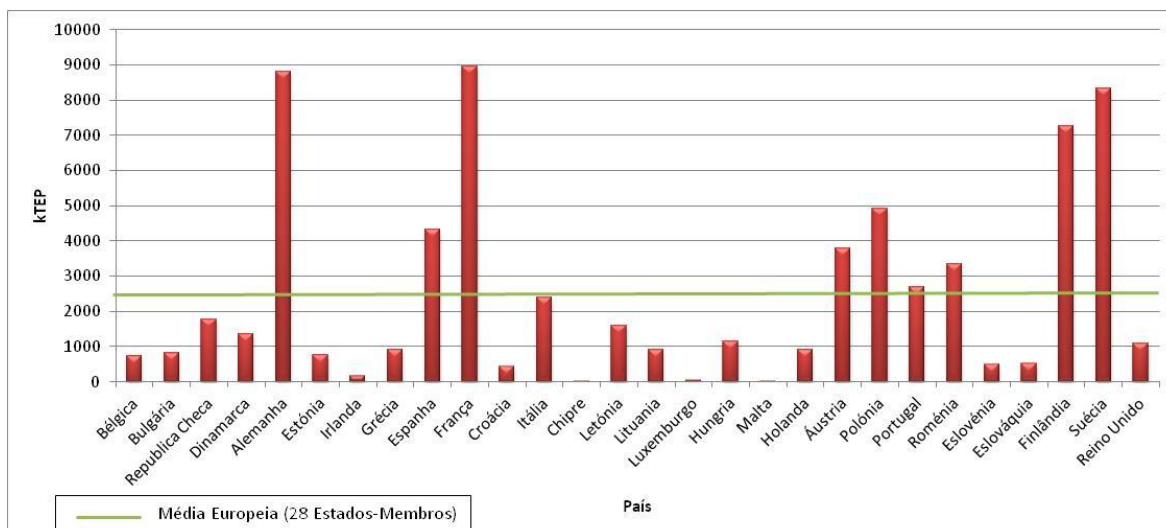
O conceito do cultivo para fins não alimentares não é novo mas tem vindo a ganhar expressão, principalmente no que diz respeito às culturas energéticas.

Uma vez que Portugal é, aparentemente, um país pobre em recursos energéticos de origem fóssil e depende substancialmente das importações, a utilização de formas alternativas de produção de energia, aproveitando os recursos endógenos, como, por exemplo, a biomassa, podem ajudar a atenuar esta dependência.

Actualmente, a maior parte da electricidade consumida em Portugal provém de processos térmicos convencionais que utilizam combustíveis fósseis (INE, 2013). Assim, quer seja em produção de electricidade, através de processos da combustão, ou em produção de biocombustíveis, a biomassa deve ser equacionada como uma fonte de energia com relevo para a redução da factura energética relativa às importações.

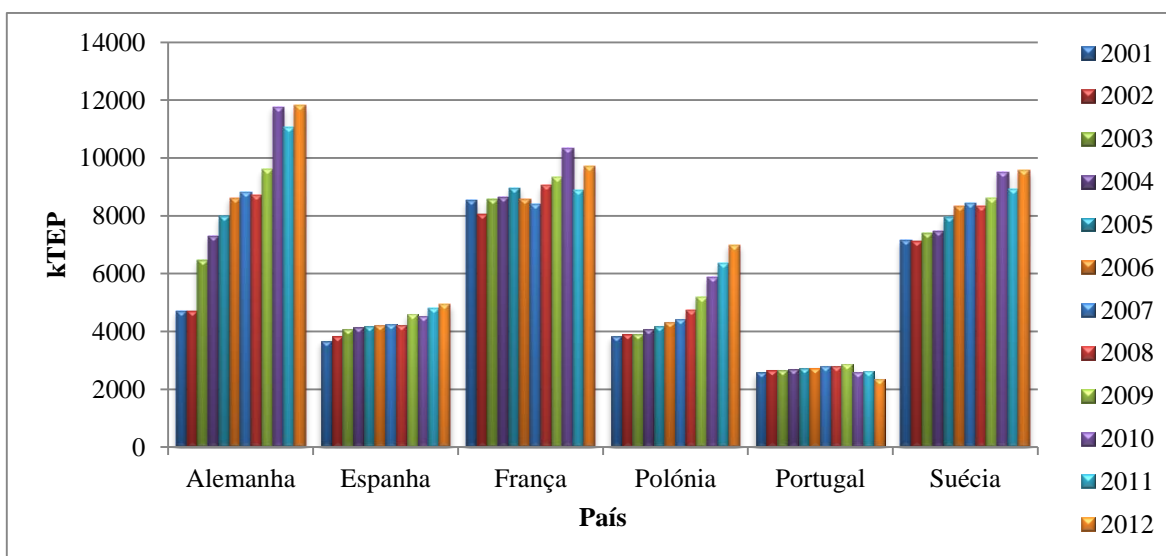
De acordo com Gerbens-Leenes *et al.* (2009a), estão definidas três categorias de biomassa para produção de energia: (i) as culturas alimentares, onde se incluem a cana-de-açúcar, o girassol e a soja, que são normalmente utilizadas para produzir combustíveis líquidos; (ii) as culturas energéticas, como o choupo ou salgueiro, para produzir calor e electricidade por processos de combustão; (iii) os resíduos orgânicos, que também podem ser utilizados em processos de combustão ou digeridos anaerobicamente, para produzir biogás.

Quando comparado com outros países da União Europeia (figura 2.1), no que diz respeito à utilização de biomassa para produção de energia, entre 2002 e 2012, Portugal encontrava-se ligeiramente acima da média, com uma utilização anual média de cerca de 2,75 MTEP atingindo o máximo de 2856 kTEP em 2009. A partir de 2010 a produção de electricidade com recurso à biomassa tem vindo a decrescer encontrando-se, em 2012, 18% abaixo do valor de 2009 (Eurostat, 2014). Países como a Alemanha, a França, a Suécia e a Finlândia, há muito que utilizam esta fonte de energia, atingindo índices de utilização substancialmente maiores do que a média europeia e continuando a mostrar tendências de crescimento de utilização.



**Figura 2.1.** Consumo médio de biomassa (anual) para produção de energia nos diversos países da União Europeia entre 2002 e 2012. (Eurostat, 2014)

A figura 2.2 mostra a evolução anual de alguns países europeus na utilização de biomassa para produção de energia e respectiva comparação com Portugal. Efectivamente, em países como a Alemanha, Espanha, França, Polónia e Suécia, tem-se verificado o aumento sistemático da produção de energia a partir da biomassa, com destaque para a Alemanha, a Polónia e a Suécia, demonstrando um forte empenho na utilização da biomassa como recurso energético. Em Portugal, tal como referido, verificou-se um decréscimo desde 2009.



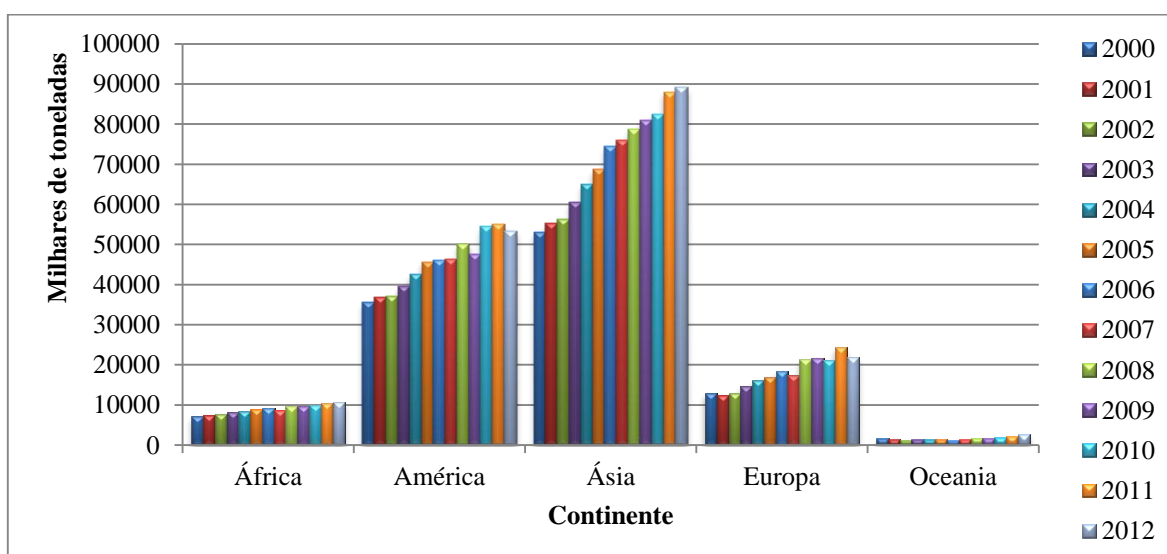
**Figura 2.2.** Produção de biocombustíveis a partir de biomassa e resíduos nos diversos países da União Europeia entre 2001 e 2012. (Eurostat, 2014)

Todavia, quando comparamos a produção de biomassa à escala global (figuras 2.3 e 2.4), verificamos que a Europa, a par do continente americano e asiático, têm vindo a apostar no aumento da produção de culturas dedicadas para fins energéticos. Existe, contudo, uma clara diferença entre a estratégia dos diversos continentes no tipo de cultura utilizado.

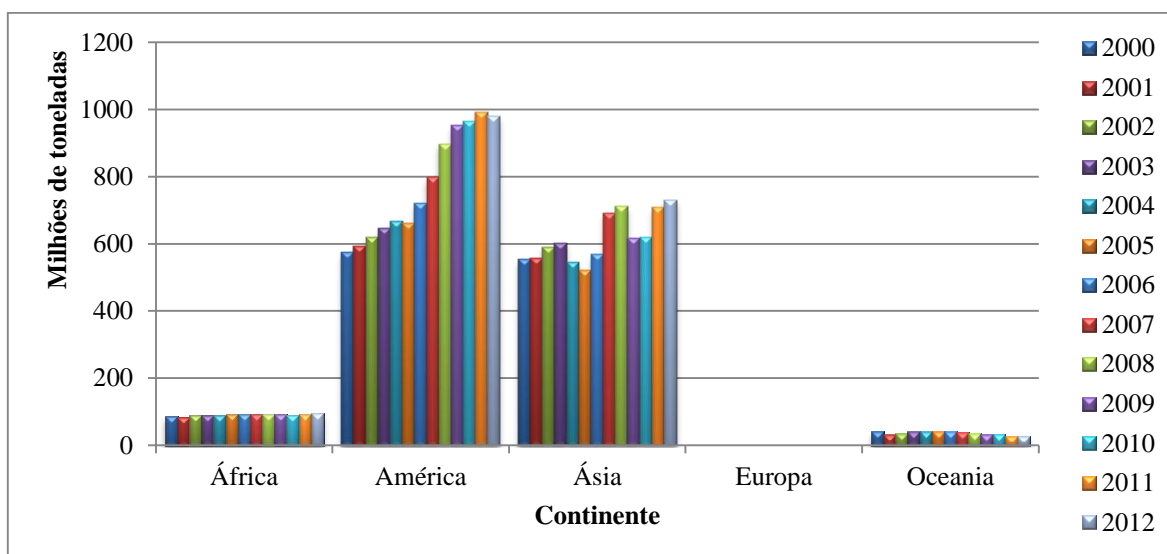
A partir dos dados estatísticos da FAO (2014) é possível afirmar que no continente americano, o Brasil tem vindo a envidar esforços no sentido de aumentar a produção em cana-de-açúcar, enquanto na Ásia, a China, a Índia, a Indonésia e a Malásia centram a sua produção na palma, com o objectivo de produzir óleo. Na Europa, a estratégia é muito mais diversificada, mas centra-se principalmente na produção de colza e de girassol, com as maiores produções centradas em França, Alemanha, Rússia, Espanha e Ucrânia.

A elevada produção de culturas oleaginosas que, ainda assim, se verifica no continente americano deve-se principalmente à contribuição dos Estados Unidos da América, que registam uma produção anual média crescente da ordem das 16 milhões de toneladas de soja. Contudo, a produção da Argentina, do Brasil e do Canadá (8, 10 e 4 milhões de toneladas, respectivamente) também têm expressão e contribuem para colocar o continente americano nos níveis de produção da Ásia no ano 2000 (Figura 3) (FAOSTAT, 2014).

Apesar do continente asiático ter apostado mais fortemente na produção de culturas oleaginosas, com maior relevância para o óleo de palma, a produção de cana-de-açúcar também é muito representativa. A Índia é o principal produtor neste continente, com uma média de cerca de 290 milhões de toneladas cultivadas nos últimos dez anos (FAOSTAT, 2014).

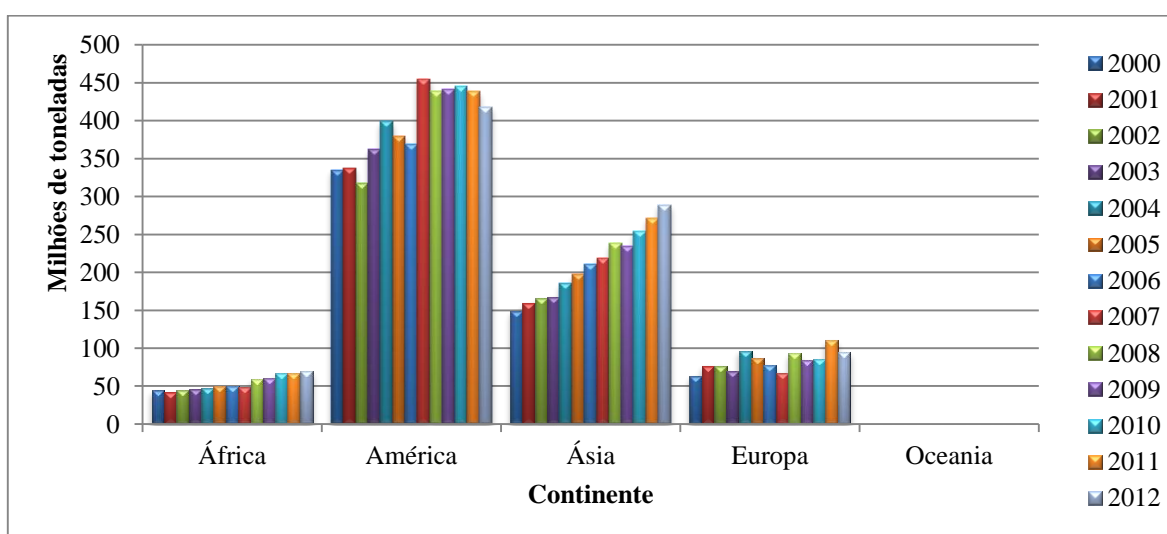


**Figura 2.3.** Produção primária anual de culturas oleaginosas. (FAOSTAT, 2014)



**Figura 2.4.** Produção primária anual de cana-de-açúcar. (FAOSTAT, 2014)

Para além da cana-de-açúcar, o continente americano tem vindo a apostar em outra cultura com elevado teor em amido – o milho. Actualmente, cerca de 39% do bioetanol consumido mundialmente é produzido a partir de milho (Gerbens-Leenes, 2012) e os Estados Unidos da América assumiram-se de forma clara como os maiores produtores, superando, desde 2007 e até 2012, os 400 milhões de toneladas, o que representa uma média de 52% da produção mundial (FAOSTAT, 2014). Na figura 2.5, é possível comparar as quantidades de milho produzidas e a respectiva evolução anual. Convém, no entanto, destacar que tanto as quantidades produzidas como o aumento da produção de milho não se destinam exclusivamente à produção de energia, sendo talvez apenas uma percentagem residual, já que a maior parte desta produção tem como finalidade abastecer o sector alimentar.



**Figura 2.5.** Produção primária anual de milho. (FAOSTAT, 2014)



De um modo genérico, este aumento da produção de biomassa com fins energéticos traduzem a resposta aos aumentos que se têm vindo a verificar no preço dos combustíveis fósseis, nomeadamente na gasolina e no gasóleo, uma vez que a estratégia da produção está toda voltada para a produção de bioetanol e de biodiesel. Associado a estes aumentos na produção de culturas energéticas está o aumento da área cultivada (FAOSTAT, 2014).

No que respeita à biomassa florestal para utilizações energéticas, esta produção tem-se mantido constante ou até apresenta ligeiras diminuições, excepto no continente africano onde a utilização de madeira para fins energéticos tem vindo a aumentar, como se verifica pelo Quadro 2.1.

**Quadro 2.1.** Produção de madeira para combustível, por região.

	<b>Produção em 2012 (10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>)</b>	<b>Quota (%)</b>		<b>Variação (%)</b>	
		<b>2000</b>	<b>2012</b>	<b>2000-2012</b>	<b>2008-2012</b>
África	644,3	29,95	34,46	15,86	4,55
América	330,6	17,36	17,68	4,906	0,92
Ásia	751,1	44,62	40,17	-7,546	-3,59
Europa	133,0	7,37	7,11	-0,326	-9,40
Oceania	10,6	0,70	0,57	-19,13	-2,90
Mundo	1810,3	100	100	3,17	-0,39

Fonte: FAOSTAT, 2014.

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos trabalhos consideráveis no campo da produção e utilização de culturas energéticas, dando mais ênfase às culturas que apresentam maiores produtividades e que podem constituir alternativas viáveis à utilização da energia fóssil. Venendaal, Jørgensen e Fosters (1997), identificam e quantificam as principais culturas cultivadas na Europa (Quadro 2.2), dissociando-as em culturas lenhosas (salgueiro, choupo, eucalipto), culturas herbáceas (*Miscanthus*, caniço-malhado, cardo, tritcale), culturas oleaginosas (girassol, colza) e culturas sacarinas (beterraba, sorgo sacarino). Estes autores centraram-se apenas nas culturas de produção mais intensa e caracterizaram cada uma delas do ponto de vista agrícola, técnico, ambiental, energético e económico. Os principais resultados estão sumarizados no Quadro 2.3 e são apresentados por principal país produtor.

**Quadro 2.2.** Área ocupada por alguns tipos de culturas energéticas na Europa.

Nome científico	Nome comum	Área ocupada (ha)
<i>Brassica spp.</i>	Oleaginosas; colza	800000
<i>Eucalyptus spp.</i>	Eucalipto	500000
<i>Helianthus annuus</i>	Girassol	91000
<i>Salix spp.</i>	Salgueiro	18000
<i>Beta vulgaris</i>	Beterraba	9400
<i>Phalaris arundinacea</i>	Caníço-malhado	6250
<i>Populus spp.</i>	Choupo	4050
<i>Cannabis sativa</i>	Cânhamo	550
<i>Miscanthus spp.</i>	Miscanthus	350
<i>Hibiscus cannabinus</i>	Kenaf	170
<i>Cynara cardunculus</i>	Cardo	65
<i>Sorghum bicolor</i>	Sorgo sacarino	55
<i>Alnus spp.</i>	Amieiro	22
<i>Arundo donax</i>	Cana	15
<i>Helianthus tuberosus</i>	Alcachofra	3
<i>Camelina sativa</i>	Falso linho	2
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Falsa acácia	2

Fonte: Venendaal, Jørgensen e Fosters (1997), adaptado.

**Quadro 2.3.** Rendimento e custo de produção para algumas culturas energéticas.

Tipo	Cultura	Principal país produtor	Rendimento (t <sub>ms</sub> .ha <sup>-1</sup> .ano <sup>-1</sup> )	Custo (€·t <sup>-1</sup> <sub>ms</sub> )
Lenhosa	Salgueiro	Suécia	8 a 12	38 a 86
	Choupo	Holanda	10 a 15	100 a 160
	Eucalipto	Portugal	20	46
	Miscanthus	Europa central	7 a 14	32 a 997
Herbáceas	Caníço-malhado	Suécia	6 a 8	59 a 66
	Cardo	Mediterrânica	30	24
	Sorgo	Sul da Europa	30	48 a 65
Sacarinas	Beterraba	Europa central	70*	20,9**
	Colza	Europa central	1,5 a 3,5	140 a 250
Oleaginosas	girassol	Europa central / Sul da Europa	1,7 a 2,4	250 a 343

\*massa húmida Fonte: Venendaal, Jørgensen e Fosters (1997), adaptado.

\*\* €/hL

Através dos Quadros 2.2 e 2.3 verificamos que há uma grande variedade de culturas energéticas com potencial para substituir uma parte dos combustíveis fósseis. Algumas culturas podem ser cultivadas em quase todos os países, enquanto outras são mais adequadas apenas para alguns países, devido, por exemplo, às condições climáticas que caracterizam cada região. Assim, a palha de trigo é produzida em todos os países, enquanto o girassol apresenta maior potencial produtivo se for cultivado no Sul da Europa (Calzoni *et al.*, 2000).

Apesar da informação disponível relativa às culturas energéticas ainda ser de certo modo escassa, já existem muitos autores dedicados à caracterização e ao desenvolvimento de algumas espécies de plantas que são utilizadas para fins energéticos.

O cultivo das culturas energéticas, principalmente quando estas entram em competição espacial com as culturas alimentares, está longe de ser pacífico, tendo proporcionado diversas discussões entre defensores e opositores da ocupação de terras aráveis para o cultivo de culturas energéticas que podiam ser utilizadas para produzir alimentos.

De acordo com os dados da FAO (2014), o índice de preços dos alimentos no período 2000-2013 tem vindo a aumentar. Excluindo os picos de 2008 e 2011, o preço dos alimentos sofreu, nos últimos treze anos, um aumento de cerca de 43%, sendo que o preço dos cereais, que competem directamente com as culturas energéticas, apresenta, para o mesmo período, um aumento de aproximadamente 35%. Este aumento dos preços tem vindo a servir de justificação para os opositores ao cultivo de culturas energéticas, FAO incluída, se apresentarem contra o financiamento ao cultivo de culturas energéticas nos países em desenvolvimento, mas reconhecendo que o crescente interesse pelos biocombustíveis pode oferecer oportunidades aos agricultores desses países, contribuindo, assim, para o desenvolvimento das suas comunidades rurais. (Christianson *et al.*, 2008).

Para que a produção de culturas energéticas justifique o aumento do preço das culturas alimentares será necessário que as primeiras substituam as segundas. De acordo com o quadro 2.2, estão presentemente a ser utilizados na Europa cerca de 15000 km<sup>2</sup> para o cultivo de culturas energéticas, correspondendo a menos de 1,4% da área arável da União Europeia (Eurostat, 2013).

El Bassam (2010) refere que apenas 2% da terra arável existente no mundo e menos de 3% da terra arável existente na Europa é efectivamente utilizada para o cultivo de espécies com vista à produção de energia, enquanto 30% das terras aráveis se encontram abandonadas, demonstrando que o cultivo de matérias-primas de biocombustíveis em áreas agrícolas não é a principal causa da fome no mundo. Uma das razões apontadas por El Bassam (2010) que justificam o abandono das

terras prende-se com a falta de recursos financeiros por parte dos agricultores dos países em desenvolvimento para a compra de sementes, deixando, deste modo, de utilizar esses hectares disponíveis para a produção de alimentos.

O mesmo autor (El Bassam, 2010) aponta também a queda acentuada dos preços dos cereais indicando que a utilização de áreas agrícolas com propensão para as culturas alimentares não está ameaçada pela sua utilização para culturas energéticas, contudo este argumento não está de acordo com a informação apresentada pela FAO, cujos dados já apresentados mostram uma tendência de aumento dos preços a partir de 2005.

Todavia, o debate relativo à utilização de terrenos com aptidão agrícola para o cultivo de culturas energéticas está longe de chegar a um consenso porque ambas as partes, defensores e opositores às culturas energéticas, nem sempre têm em conta todos os factos. Não é possível avaliar o impacto que os biocombustíveis representam na nutrição mundial ou nos preços dos alimentos sem olhar para todo o processo produtivo, que é semelhante para ambas as culturas.

A eventual utilização de solos com fraca aptidão agrícola ou contaminados pode representar uma oportunidade para desenvolver culturas que tenham capacidade para descontaminar esses locais e, ao mesmo tempo, constituírem matéria-prima para um qualquer processo de produção de energia, pode ser um caminho viável que colocará certamente em acordo os defensores e opositores à utilização do espaço agrícola para cultivar culturas energéticas.

Para além da competição pelo uso do solo, a produção de culturas energéticas deve ser também avaliada em termos do impacto ambiental que pode acarretar. Como portadores de bioenergia, estas culturas oferecem vantagens ecológicas sobre os combustíveis fósseis, contribuindo para a redução de gases com efeito estufa e as emissões acidificantes. No entanto, devido à intensidade da produção agrícola, existem riscos associados. Por exemplo, o uso excessivo de fertilizantes e pesticidas pode conduzir à contaminação dos solos e águas (Oliveira *et al.*, 2001; Fernando *et al.*, 2010). Alguns autores referem também, que um dos problemas associados à produção de culturas energéticas está relacionado com as necessidades hídricas, que podem comprometer os recursos de água disponíveis em alguns locais, como por exemplo, na bacia do mediterrâneo onde este recurso é escasso.

Com efeito, o consumo de água para produção agrícola ronda os 86% do consumo de água em todo o mundo e a crescente procura por alimentos, em combinação com a substituição de parte do consumo de energia fóssil por biocombustíveis líquidos, representa uma pressão adicional sobre os recursos hídricos (Hoehstra *et al.*, s.d.; Supit *et al.*, 2010).

Até agora, a maioria das preocupações têm-se centrado sobretudo na produtividade das culturas. No entanto, as mudanças na temperatura, na radiação e na precipitação não só afetam a produtividade mas também têm um impacto significativo sobre o uso da água pela própria planta, principalmente devido a alterações ao nível da evapotranspiração. Se a agricultura é o sector com maior consumo de água a nível mundial, qualquer alteração nos consumos de água por parte das plantas terá certamente grandes consequências na disponibilidade de água.

Efectivamente, podemos admitir que diferentes espécies de biomassa necessitam de diferentes volumes de água. Essa disponibilidade de água irá certamente condicionar a quantidade de biomassa produzida por hectare e, conseqüentemente, a produtividade dessa mesma biomassa.

Babel *et al.* (2011), defendem que a alteração do uso do solo com o objectivo de produção crescente de biocombustíveis pode ter um impacto considerável sobre os recursos hídricos e sobre o ambiente aquático. A substituição das culturas alimentares, características de uma determinada região, por culturas dedicadas à produção de biocombustíveis pode influenciar a precipitação efetiva, e alterar o solo e o clima dessa região, devido a alterações na evapotranspiração e interceptação, o que pode ter implicações significativas no escoamento superficial e na recarga do lençol freático.

De modo a reduzir o impacto sobre os recursos hídricos, é importante conhecer as necessidades hídricas de cada cultura energética, de modo a alocar culturas com maiores necessidades hídricas em locais com maior disponibilidade de água.

O quadro 2.4 sumariza as necessidades de água para algumas culturas energéticas. As necessidades apresentadas podem, no entanto, variar em função da latitude onde são cultivadas.

**Quadro 2.4.** Necessidade hídrica média para a produção das culturas energéticas mundialmente mais importantes.

Cultura	Necessidade de água	Necessidade de água
	(m <sup>3</sup> .t <sup>-1</sup> )*	(m <sup>3</sup> .GJ <sup>-1</sup> )**
Bioetanol:		
Milho	1088	110
Sorgo	3300	419
Mandioca	884	125
Cana-de-açúcar	179	108
Beterraba	120	59
Biodiesel:		
Soja	2406	394
Girassol	2858	-
Palma	964	-
Colza	1601	409
Jatropha	-	574

Fonte: \*Siebert e Döll, 2010; \*\*Gerbens-Leenes *et al.*, 2009b

De forma a preservar os recursos hídricos, as culturas energéticas podem ser regadas com águas residuais. Este paradigma será explorado no capítulo das águas residuais mas, efectivamente, algumas plantas têm a capacidade de remover uma parte considerável dos constituintes habitualmente presentes nas águas residuais, depurando, pelo menos parcialmente, este recurso e contribuindo para reduzir o tratamento aplicado a estas águas residuais estando simultaneamente a utilizar um resíduo, a reduzir os custos de tratamento e a poupar o recurso hídrico.

A utilização de águas residuais para irrigação de culturas energéticas tem vindo a ser estudada por diversos autores, que têm abordado o tema não só pelo ponto de vista da escassez do recurso água, mas também como estratégia de depuração e mitigação da desertificação.

Apesar de existirem já alguns trabalhos publicados referentes ao potencial do *Arundo* para fitoremediação (solos, águas etc) e que serão apresentados e discutidos no capítulo 3, a bibliografia é ainda muito escassa no que diz respeito à utilização do *Arundo* para o tratamento de águas residuais.

## **CAPÍTULO 3**

---

### **DESCRIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO GÊNERO *ARUNDO***

### 3 DESCRIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO GÉNERO *ARUNDO*

O *Arundo* é uma angiospérmica silvestre de duração perene, vigorosa, que prefere solos húmidos onde forma densos canaviais. É uma gramínea monocotiledónea que cresce até uma altura de oito metros, derivando daí o seu nome comum de cana gigante (McWilliams, 2004). O género *Arundo* divide-se em três espécies: o *Arundo donax* (figura 3.1), o *Arundo plinii* e o *Arundo formosana*. Estas três espécies apresentam rizomas predominantemente de cor amarelo-parda a acastanhada, com 12 cm de diâmetro, de aspecto cilíndrico-tortuoso, levemente achatado para as laterais. A sua superfície apresenta saliências anulares oblíquas, caracterizando as regiões nodais e internodais. As raízes são finas e cilíndricas e atingem 2 a 3 mm de diâmetro, apresentando um aspecto robusto. Os colmos são também robustos, simples ou pouco ramificados, com os nós envolvidos por bainhas arredondadas das folhas, que apresentam até 8 cm de largura, lanceolado-lineares, auriculadas na base e longamente atenuadas em ponta fina. A panícula tem aspecto plumoso, mede entre 30 a 90 cm, é densa e mais ou menos contraída, geralmente curtamente pedunculada (Zanetti, 2007; Marchante e Marchante, 2005; El Bassam, 1998).

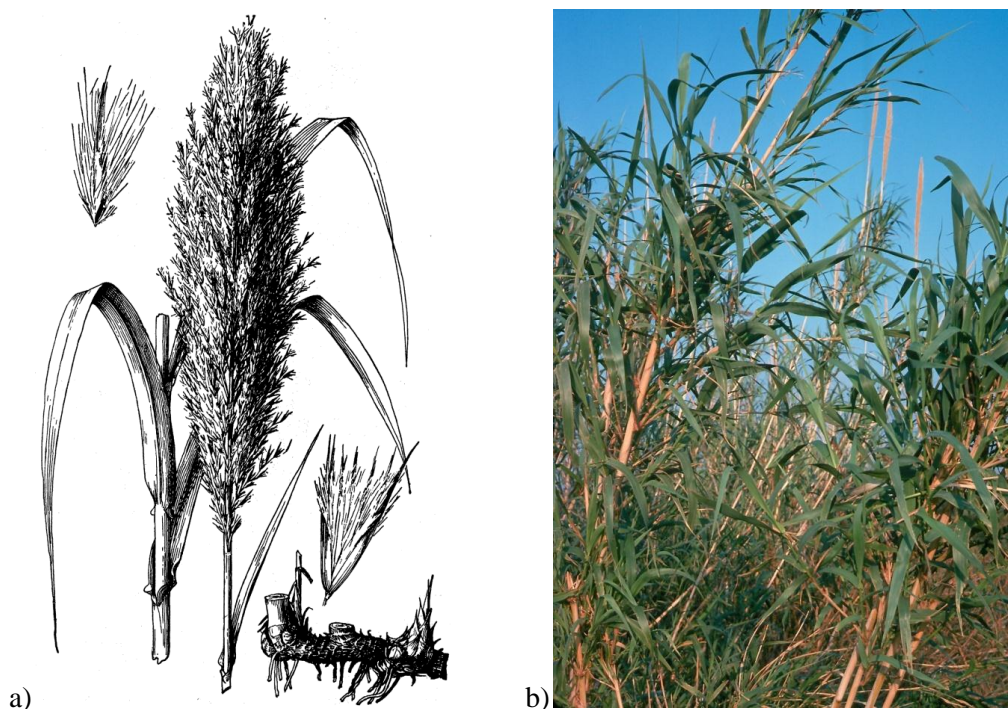
Bell (1997) refere que o *Arundo* é considerado nativo da Ásia Oriental, mas tem sido disseminado por toda a Ásia, Sul da Europa, Norte de África e pelo Médio Oriente há milhares de anos e foi amplamente plantada na América e na Austrália no século XIX. Foi intencionalmente introduzida como agente de controlo de erosão em canais de drenagem e também foi usada para a cobertura de barracões, estábulos e outros edifícios e como suporte para culturas alimentares. Actualmente, o *Arundo* é apenas cultivado para a produção de palhetas, que são utilizadas numa variedade de instrumentos musicais, incluindo fagotes, saxofones e outros instrumentos de sopro.

O *Arundo* é uma planta clonal que se propaga por separação de pedaços do rizoma ou do caule, que são arrastados e dispersos pelas correntes dos rios, sendo, por isso, considerada uma planta invasora, difícil de controlar (Benton *et al.*, 2005), apesar de não ter este estatuto em Portugal, segundo o Anexo I do Decreto-Lei n.º 565/99, de 21 de Dezembro. Marchante e Marchante (2005) referem, contudo, que, apesar de não ser considerada planta invasora em Portugal, é observado um comportamento invasor em alguns locais do território nacional.

O estatuto de praga foi-lhe atribuído em alguns países porque produz grandes quantidades de biomassa, quer aérea quer radicular, porque se propaga muito facilmente vegetativamente, a partir do crescimento de pedaços de rizoma ou de caule, que são facilmente dispersos pelas correntes dos rios. Este estatuto deve-se igualmente ao facto de grande parte da sua biomassa se encontrar na



forma radicular, tornando praticamente impossível a remoção da totalidade dos aglomerados (Thornby *et al.*, 2007).



**Figura 3.1.** *Arundo donax*. a) Representação esquemática (Hitchcock, 1950). b) Representação fotográfica.

O *Arundo* tem várias características que lhe conferem um estatuto especial em termos de produção de biomassa (El Bassam, 1998; FAO, 2009):

- Apresenta rendimentos de matéria seca que vão até às 40 t.ha<sup>-1</sup>, o que significa que o *Arundo* tem um dos rendimentos mais interessantes entre as culturas de biomassa atualmente cultivadas na Europa, com capacidade para se tornar uma das principais culturas de biomassa em certas regiões europeias se for sujeito a melhoramento genético.
- É uma planta muito agressiva, com capacidade para suprimir qualquer vegetação sob a sua copa.
- Durante o Verão é verde e succulenta, apresentando uma carga de combustível baixa no que diz respeito a risco de incêndio.
- É uma cultura extremamente resistente a pragas, porque os caules e as folhas contêm produtos químicos nocivos à maior parte dos insectos, como a sílica e vários alcalóides, não exigindo a utilização de processos de controlo químico que podem poluir o ambiente.

Adicionalmente, o seu sistema radicular robusto e a cobertura que proporciona ao solo, confere proteção contra os efeitos da erosão, especialmente nos taludes das linhas de água, impedindo o arrasamento de partículas de solo originado pela escorrência superficial.

Contudo, El Bassam (1998) reconhece que o *Arundo*, por ser selvagem e não ter despertado interesse comercial, está ainda pouco estudado do ponto de vista de produção. Este facto permanece até à actualidade, pois é igualmente defendido por Mirza *et. al* (2010). Isto significa que não foi feita a selecção de genótipos selvagens nem o melhoramento genético, sendo também ainda desconhecidas as técnicas culturais mais adequadas para maximizar a produção de biomassa.

McWilliams (2004) reconhece igualmente a falta de informação relativa à sua resistência e resiliência, mas devido à existência de rizomas o *Arundo* consegue sobreviver a um incêndio, mesmo que o fogo elimine todo o crescimento superior. Por outro lado, o *Arundo* é uma espécie que se desenvolve bem em microclimas ribeirinhos, que são vulgarmente caracterizados por temperaturas do ar mais frias e máximas diárias mais baixas que as regiões adjacentes, contribuindo para um maior teor de humidade. Nestas áreas, a intensidade, gravidade e frequência de incêndio é menor do que em outras áreas fora da influência ribeirinha (Dwire e Kauffman, 2003).

Bell (1993) também refere a importância da temperatura e da humidade das zonas ribeirinhas na diminuição da ocorrência de incêndios nestas áreas, mas entra em desacordo com El Bassam, defendendo que o *Arundo* é altamente inflamável durante a maior parte dos meses do ano e que pode, inclusivamente, ser a fonte de ignição nos meses de Verão, sob condições de secura extrema. Todos os autores consultados estão de acordo quanto à aparente adaptação do *Arundo* a eventos extremos de incêndio e ao seu rápido crescimento, competindo com as espécies autóctones que, ao apresentarem taxas de crescimento menores, terão de crescer sob a copa do *Arundo*.

### **3.1 Produtividade, Processamento e Utilização do *Arundo***

Por ser uma cultura silvestre, o *Arundo* não necessita de qualquer tipo de preparação do solo, bastando apenas uma gradagem ou lavragem (El Bassam, 1998).

A densidade das populações em estado natural é geralmente muito elevada. Segundo El Bassam (1998), é comum apresentarem densidades acima dos 50 caules por m<sup>2</sup>. Para se realizarem plantações de *Arundo* com rizoma, pode-se começar por deixar um espaçamento de 70 cm por 50 cm entre plantas. Deste modo, no final do primeiro ciclo vegetativo pode-se obter cerca de 10 caules por m<sup>2</sup>. Com o crescimento do rizoma, a densidade irá aumentar nos dois anos subsequentes (El Bassam, 1998). Estes dados vão ao encontro dos resultados verificados por Spencer *et al.* (2006), cujas densidades médias rondam os 74 caules por m<sup>2</sup>.

Relativamente à utilização da água, diversos autores têm utilizado diferentes regimes de irrigação, relacionando-os com a produtividade do *Arundo*, utilizando uma gama de regimes hídricos que varia entre os 300mm (El Bassam, 2008) e os 1024,8mm (Mantineo *et al.*, 2009). Em termos da eficiência do uso da água, Nackley *et al.* (2014) estimou o valor de 465mm para uma produtividade de 25 t.ha<sup>-1</sup> (massa seca).

O efeito dos níveis de irrigação na produção de biomassa fresca e biomassa seca pode ter ou não significado dependendo da precipitação e da região. El Bassam (1998) apresenta para o *Arundo* um rendimento médio de matéria fresca e seca, para colheitas de Outono, de 59,8 t.ha<sup>-1</sup> e 32,6 t.ha<sup>-1</sup>, respectivamente, para uma taxa de irrigação alta (700 mm.ano<sup>-1</sup>) e de 55,4 t.ha<sup>-1</sup> e 29,6 t.ha<sup>-1</sup>, respectivamente, para uma taxa de irrigação baixa (300 mm.ano<sup>-1</sup>). Por outro lado, na Sicília, um clima semi-árido, Cosentino *et al.* (2014) obtiveram produtividades significativamente diferentes na cultura madura (4º ano), com diferentes regimes de rega: 13 t.ha<sup>-1</sup>, em massa seca, em campos sem rega e 29 t.ha<sup>-1</sup>, em massa seca, em campos regados com 703 mm, sendo a precipitação anual de 384 mm. Angelini *et al.* (2009), obteve produtividades elevadas, de cerca de 38 t.ha<sup>-1</sup>, expressa em massa seca, sem rega e com uma precipitação média de 379 mm (de março à colheita, embora a precipitação anual média seja de 857 mm). Sem fornecer dados relativos à irrigação, Spencer *et al.* (2006) apresentam, contudo, produtividades expressas em massa húmida mais elevadas, da ordem dos 17 kg.m<sup>-2</sup>.

Apesar da sua produtividade, o *Arundo* não fornece, todavia, comida ou habitat para os organismos autóctones. O caule e as folhas do *Arundo* contêm uma grande variedade de substâncias químicas nocivas, incluindo a sílica, alguns esteróis, glicosídeos e alcalóides que provavelmente o protegem da maioria dos insectos, mas que conduzem à diminuição da diversidade da fauna e da flora ribeirinhas (Bell, 1997; McWilliams, 2004). Uma vez que o *Arundo* não tem nenhuma semelhança estrutural com as espécies autóctones que substitui, principalmente devido à verticalidade dos caules, oferece pouca ou nenhuma cobertura útil ou possibilidade de suporte para ninhos, o que conduz à perda de diversidade nesses locais (McWilliams, 2004).

Do ponto de vista nutricional, o *Arundo* apresenta pouca proteína mas tem uma concentração elevada em fósforo na parte aérea, mesmo quando cresce em solos com baixa disponibilidade deste mineral (McWilliams, 2004). O Quadro 3.1 resume o conteúdo nutricional encontrado na planta.

**Quadro 3.1.** Conteúdo nutricional do *Arundo*. (Unidade: % ms)

	Planta Madura		Planta Jovem	
	Metade inferior	Metade superior	Metade inferior	Metade superior
Azoto Total	0,63	1,10	0,50	1,96
Proteína (N total × 6,25)	3,94	6,88	3,13	12,25
Fósforo	0,082	0,114	0,105	0,152
Cálcio	0,52	0,67	0,30	0,43
Magnésio	0,25	0,32	0,12	0,19
Potássio	2,04	2,42	3,09	3,19
Hidratos de carbono	23,2	21,7	20,0	20,7

Fonte: McWilliams, 2004

Para além da caracterização nutricional, o *Arundo* é constituído por 21,1% de lenhina, 31,1% de celulose ( $\alpha$ -celulose) e 30,3% de hemiceluloses, o que o torna muito atractivo para a indústria da pasta de papel (McWilliams, 2004).

No que diz respeito à utilização, todas as gramíneas apresentam características que lhes conferem um elevado potencial como material de construção, demonstrada pela sua utilização na construção de abrigos e casas de nativos desde há milhares de anos, especialmente como cobertura para telhados. O *Arundo* também é usado ainda hoje para a fabricação de estruturas de cabanas, como cobertura, para a construção de paredes e vedações, quebra-ventos, bandejas, tapetes e cestos, entre outros materiais. A sua utilização está, todavia confinada a alguns países menos desenvolvidos, como é o caso de algumas ilhas malaias, Andes, Egipto e outros países do continente africano (Swallen, 1969). Todavia, apesar da primitividade do método, pouca atenção tem sido dada à utilização das gramíneas como material de construção, sendo escassas as referências na literatura, especialmente no que diz respeito aos métodos e técnicas de construção.

Dependendo da sua utilização, o *Arundo* pode ser colhido anualmente ou de dois em dois anos. El Bassam (1998) apresenta dois exemplos de colheita dependendo do fim a que se destina:

- Pode ser colhido anualmente se o destino for a produção de energia ou a produção de celulose;

- Pode ser colhido de dois em dois anos se for utilizado como material de construção para abrigos.

Quer se opte pela colheita anual ou bienal, existem duas épocas de colheita do *Arundo* – no Outono ou no final do Inverno – dependendo da sua finalidade. Se o objectivo for o de aproveitar todo o material produzido, por exemplo para produzir energia, através da combustão, o *Arundo* deve ser colhido no Outono. Nas colheitas efectuadas no final do Inverno, haverá uma redução significativa, até cerca de 30% de matéria seca, na biomassa produzida, com perda de folhas e panícula, especialmente se os invernos forem rigorosos e acompanhados por ventos fortes (El Bassam, 2004).

Em climas semi-áridos do Mediterrâneo, o teor de humidade das plantas colhidas no Outono encontra-se entre os 47,3% e os 53,2%, mas as condições climáticas nesta época do ano são adequadas para a secagem natural, no campo, após o corte. Esta variação do teor de humidade depende da época da colheita, mas como o *Arundo* está sempre activo durante o Inverno, o teor de humidade da planta nunca é inferior a 50% (Mantineo *et al.*, 2009).

Uma vantagem significativa do *Arundo* prende-se com a sua capacidade de armazenamento, em comparação com outras culturas. Pode ser armazenado ao ar livre sem qualquer tipo de protecção, com perdas mínimas, que ocorrem principalmente nas folhas, numa percentagem nunca superior a 15% da biomassa total. As canas podem ser armazenadas com perdas negligenciáveis (El Bassam, 1998).

A par das utilizações como cobertura ou na indústria da pasta de papel já aqui abordadas, nos últimos anos tem-se olhado para o *Arundo* como uma potencial fonte de matéria-prima para produção de energia. Angelini *et al.* (2005) apresentam valores caloríficos da ordem dos 17MJ.kg<sup>-1</sup>, o que corresponde a valores de energia potencial estimados que rondam as 12 tep.ha<sup>-1</sup>.ano<sup>-1</sup>. Mantineo *et al.* (2009), determinaram a eficiência energética desta cultura e encontraram rendimentos de cerca de 5 tep.ha<sup>-1</sup>.ano<sup>-1</sup>, mas apenas a partir do terceiro ano de cultura, fundamentalmente devido ao custo energético da irrigação.

### **3.2 Potencial de Fitorremediação**

Na última década, uma parte significativa da comunidade científica tem vindo a centrar a sua atenção na busca de novas culturas não alimentares, na perspectiva da sua eventual utilização

industrial. Uma das áreas que tem vindo a ser mais estudada centra-se na avaliação da capacidade de remediação que algumas plantas possuem.

A tecnologia de utilização de plantas para remoção de contaminantes da água e do solo tem já dezenas de anos, mas continua a ser um campo de pesquisa em constante desenvolvimento, principalmente no que se refere à remoção de contaminantes que apresentam difícil biodegradabilidade como, por exemplo, os metais.

Rascio e Navari-Izzo (2011) referem que existem plantas que sobrevivem, crescem e se reproduzem em solos metalíferos ou contaminados antropogenicamente com metais pesados. A maioria das espécies que toleram concentrações de metais pesados, que são altamente tóxicos para outras plantas, possuem estratégias de tolerância e hipertolerância úteis para restringir a entrada dos metais. Outras plantas conservam e destoxificam a maioria dos metais pesados nas raízes, minimizando a translocação para as folhas, cujas células permanecem sensíveis aos efeitos fitotóxicos dos metais pesados. Um terceiro tipo de espécies hipertolerantes, definidas por hiperacumuladoras, removem do solo grandes quantidades de um ou mais metais pesados e transferem-nos para a parte aérea, acumulando-os nos órgãos acima do solo, especialmente nas folhas, em concentrações 100 a 1000 vezes mais elevadas do que as encontradas em espécies não hiperacumuladoras, sem que apresentem sintomas de fitotoxicidade. Neste sentido, a hipertolerância é fundamental para a hiperacumulação (Chaney *et al.*, 1987).

O termo hiperacumuladoras refere-se às plantas que são capazes de concentrar acima de 10 mg.g<sup>-1</sup> (1%) de Mn ou de Zn, acima de 1mg.g<sup>-1</sup> (0,1%) de As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se ou Tl e acima de 0,1 mg.g<sup>-1</sup> (0,01%) de Cd nos órgãos aéreos, sem sofrer danos fitotóxicos (Rascio e Navari-Izzo, 2011).

Xu *et al.* (2012) reconhecem igualmente que o *Arundo* é uma das plantas a ter em conta, devido à sua fácil adaptação a diferentes condições ecológicas e à sua elevada produtividade. Apesar das utilizações já apontadas para o *Arundo*, as suas características de crescimento, resiliência e baixo custo, conferem-lhe um elevado potencial de fitodepuração e fitoremediação de águas e solos contaminados com metais pesados (Xu *et al.*, 2012; Mirza, *et al.*, 2010).

Guo e Miao (2010) demonstraram que o *Arundo* tem uma elevada tolerância a concentrações de arsénio, de cádmio e de chumbo no solo, tolerando concentrações destes metais que podem ir até 254, 76,1 e 1552 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 3.3 Potencial de Fitodepuração

À semelhança da fitorremediação de solos, algumas macrófitas têm também a capacidade de fitodepurar a água. Neste caso, a planta terá também de suportar um *stress* hídrico elevado para além da necessária capacidade de remover os constituintes da água.

Mishra e Tripathi (2008) postularam que existem três mecanismos utilizados pelas macrófitas na remoção de metais:

- (i) os metais fixam-se à parede celular sem conseguirem entrar na planta;
- (ii) os metais são acumulados na raiz ou no rizoma, mas a translocação para a parte aérea é limitada;
- (iii) por hiperacumulação: os metais concentram-se na própria planta.

Estes autores estudaram a capacidade de fitodepuração de três macrófitas (*P. stratiotes*, *S. polyrrhiza* e *E. crassipes*) na remoção de cinco metais pesados (Fe, Cu, Zn, Cr, Cd) em concentrações até 5,0 mg.L<sup>-1</sup> sem que se tenha notado fitotoxicidade.

Mirza *et al.* (2010), demonstraram o potencial de fitorremediação do *Arundo* através de ensaios com concentrações crescentes de arsénio realizadas em hidroponia, concluindo que concentrações até 600 µg.L<sup>-1</sup> podem inclusivamente potenciar o crescimento do *Arundo*.

Para além da capacidade de fitodepuração que o *Arundo* ou outras espécies de plantas possam apresentar, também é necessário considerar a capacidade de autodepuração do meio, neste caso, do solo, que serve de suporte às plantas que apresentam essa capacidade.

Caso seja necessário parar com o processo de depuração e seja necessário remover a totalidade da cultura, por exemplo para outra utilização do solo, o *Arundo* pode, dependendo do tamanho, ser removido à mão, através da utilização de picareta e pá. Quando a cultura já se encontra bem estabelecida, a utilização de equipamentos manuais pode não ser suficiente, e o trabalho de remoção pode ser demasiado árduo, para remover a totalidade dos rizomas sendo, nestes casos, necessário recorrer a equipamento mecânico para desenterrar a totalidade dos rizomas que formam a cultura. A FAO (2009) sugere, para além das técnicas de remoção já enunciadas, a queima ou a utilização de cabras no controlo da cultura, especialmente na época de Verão. Esta técnica é seguramente eficaz no controlo da parte aérea da planta mas deixa dúvidas relativamente à sua eficácia na destruição do rizoma.

# **CAPÍTULO 4**

---

## **ÁGUAS RESIDUAIS – ASPECTOS GERAIS**



## **4 ÁGUAS RESIDUAIS – ASPECTOS GERAIS**

A água constitui uma necessidade básica para todos os seres vivos. A água é o principal constituinte do nosso corpo, que necessita diariamente de uma determinada quantidade para repor as perdas que ocorrem para regulação da temperatura e para destoxificação celular. Mas a água não é apenas utilizada para beber. Uma parte significativa é utilizada para outras actividades, tais como a manutenção da higiene, a confecção de alimentos, a rega e para lavagens diversas, sendo posteriormente descarregadas sob a forma de águas residuais (Gaur, 2008), cuja complexidade do tratamento depende do grau de contaminação presente na água e do local onde esta será descarregada após o tratamento.

As tecnologias de tratamento dessas águas residuais podem, de forma sumária, ser organizadas em três métodos distintos: os métodos físicos, os métodos químicos e os métodos biológicos. Existe ainda um quarto método, que envolve a utilização de radiação mas que é, sobretudo, aplicado a processos de desinfecção do efluente final.

Os métodos físicos de tratamento representam um conjunto de tecnologias que se referem, em grande parte, às técnicas de separação sólido-líquido, dos quais a filtração, a decantação e a centrifugação desempenham o papel predominante, seguidas de muito perto pela tecnologia das membranas.

Os métodos químicos de tratamento dependem das interacções químicas entre os contaminantes que se desejam remover da água e os produtos químicos aplicados que, ou ajudam na separação dos contaminantes da água, ou auxiliam na destruição e/ou neutralização dos efeitos nocivos associados a esses contaminantes ou aos microrganismos patogénicos. Estes produtos químicos constituem só por si a tecnologia de tratamento ou podem ser parte integrante de um processo de tratamento distinto, por exemplo, como complemento de outra operação unitária.

Os métodos biológicos envolvem uma série complexa de reacções bioquímicas realizadas por uma grande diversidade de organismos, os mesmos que ocorrem naturalmente nos cursos de água, e que são utilizados, em condições controladas, para oxidar a matéria orgânica presente nas águas residuais. O sucesso dos processos de tratamento biológico estão dependentes das características do efluente, nomeadamente da presença de constituintes que apresentem toxicidade para os organismos envolvidos, como por exemplo, a presença de metais pesados.

Os processos de tratamento de águas residuais, incluindo a respectiva recolha e descarga em níveis aceitáveis que respeitem a legislação, implicam um consumo de energia eléctrica. Estes sistemas de tratamento de água apresentam custos de exploração e gestão que representam actualmente cerca de 0,14% do Produto Interno Bruto (INE, 2011) e entre 0,1% a 0,3% do consumo total de energia dos centros urbanos aos quais estão afectos, constituindo, muitas vezes, a infraestrutura que maior energia consome (Stillwell *et al.*, 2010).

Os mesmos autores defendem que o consumo de energia para o tratamento das águas residuais é susceptível de aumentar devido ao aumento da população, às exigências cada vez mais rigorosas dos parâmetros de descarga e ao envelhecimento das infraestruturas. A própria natureza da regulamentação evoluirá no sentido de ser mais exigente no número de parâmetros a determinar, aumentando significativamente o consumo de energia em instalações de tratamento de águas residuais.

#### **4.1 Águas Residuais Agropecuárias**

Para além das águas residuais decorrentes das actividades humanas, o sector industrial e o sector agropecuário também produzem um volume considerável de águas residuais. As primeiras poderão ter características totalmente distintas, dependendo do tipo de indústria que as produz, enquanto as segundas poderão aproximar-se mais das águas residuais domésticas mas terão certamente uma carga orgânica muito mais elevada, dependendo também do tipo de animal que é criado.

A composição dos resíduos animais gera, em Portugal, uma poluição equivalente a cerca de 6 milhões de habitantes, para o caso dos suínos, e 8,9 milhões de habitantes, para a criação de bovinos (Oliveira, 1995).

Ainda de acordo com o mesmo autor, propõe-se a seguinte tabela de equivalências (quadro 4.1) entre os resíduos de criação animal e o número de habitantes geradores de igual poluição, salvaguardando que os respectivos valores dependem da raça do animal, alimentação e peso e que poderão não ser universalmente aceites:

**Quadro 4.1.** Tabela de equivalência entre os resíduos de criação animal e o número de habitantes geradores de igual poluição.

<b>Origem dos Resíduos</b>	<b>População equivalente</b>
Homem	1,0
Bovino	16,4
Equídeo	11,3
Galináceos	0,014
Ovino	2,45
Suíno	3,0

Fonte: Oliveira, 1995.

Apesar de ser possível estabelecer uma equivalência entre os resíduos de criação animal e o número de habitantes geradores de igual poluição, as águas residuais provenientes das pecuárias não têm as mesmas características e/ou comportamento que as águas residuais domésticas. Em geral estas águas residuais são muito mais concentradas do que as águas residuais domésticas (Mukhtar, 2005), pelo que o impacto ambiental das pecuárias, principalmente das suiniculturas, no meio natural, ou seja, nos solos, na hidrosfera e no ar, é dos mais graves e significativos de todos os tipos de indústrias.

A título comparativo, o Quadro 4.2 resume as características médias de algumas águas residuais.

**Quadro 4.2.** Características médias de águas residuais com diferentes origens.

<b>Constituintes</b>	<b>Espécie Animal</b>		
	<b>Homem</b>	<b>Bovino</b>	<b>Suíno</b>
Sólidos totais (mg.L <sup>-1</sup> )	720	12000	15320
CQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	500	19100	23500
COT (mg C.L <sup>-1</sup> )	160	7000	4850
N (mg.L <sup>-1</sup> )	40	80	2800
P (mg.L <sup>-1</sup> )	8	2100	400

Fonte: Adaptado de Oliveira, 1995

Historicamente, os sistemas de tratamento de águas residuais agropecuárias eram geridos de modo recuperar os produtos resultantes para serem utilizados como fertilizantes do solo. Apesar dos produtos resultantes do tratamento destas águas residuais ainda continuar a ser aproveitado para fertilizar os solos, o aumento exponencial do número de efectivos dessas explorações, gerou um excesso de carga orgânica e de constituintes potencialmente tóxicos, como o cobre, o zinco e

alguns antibióticos, superior à capacidade de autodepuração do solo (Mukhtar, 2005). Estes elementos são adicionados às rações dos porcos de engorda sob a forma de sais com o objectivo de aumentar a eficiência alimentar e controlar a desinteria. A maior parte destes metais pesados presentes nas dietas é, posteriormente, excretada, registando-se nos dejectos dos suínos concentrações daqueles metais que vão de 45 a 60 mg.L<sup>-1</sup> (Amaro *et al.*, 2006).

Efectivamente, os poluentes emitidos pelo sector caracterizam-se, essencialmente, pelas fortes emissões atmosféricas, (com desagradável odorização provocada pelos efluentes gasosos, designadamente o amoníaco), pela rejeição de efluentes líquidos com uma elevada carga orgânica, bacteriológica, elevado teor em metais pesados (contaminando solos, águas superficiais e águas subterrâneas) e pela produção de resíduos (IGAMOT, 2005).

#### **4.1.1 Águas Residuais de Suinicultura**

De acordo com os dados do INE (2011), em 2009 existiam em Portugal cerca de 50 000 explorações agrícolas dedicadas à produção de suínos, contabilizando aproximadamente dois milhões de efectivos.

As águas residuais provenientes dessas suiniculturas são, a nível nacional, uma das maiores fontes de contaminação dos solos, das águas superficiais e das águas subterrâneas. A razão da contaminação provocada pelas suiniculturas deve-se aos seguintes factores:

- A grande aglomeração de explorações de pequena dimensão em determinadas regiões, aliadas à falta de informação dos respectivos produtores;
- A produção intensiva e sem tratamento dos efluentes gerados;
- A pequena dimensão das propriedades onde habitualmente são despejadas as águas residuais, associado ao clima quente e seco que caracteriza o país.

Konzen e Alvarenga (2005) referem que os dejectos produzidos pela maior parte das explorações suinícolas contêm um teor de sólidos que varia entre 0,27% a 3,63%, sendo esta variação justificada pelas diferenças na quantidade de água utilizada nos sistemas de higienização e na quantidade de água desperdiçada nos bebedouros, variando igualmente as concentrações de macronutrientes presentes (Quadro 4.3).

**Quadro 4.3.** Conteúdo médio de nutrientes dos dejetos de suínos de acordo com o teor de sólidos.

Teor de sólidos (%)	kg.m <sup>-3</sup> de dejectos			
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	NPK
0,27	0,98	0,52	0,75	2,25
0,72	1,29	0,83	0,88	3,00
1,63	1,91	1,45	1,13	4,49

Fonte: Konzen e Alvarenga, adaptado, 2005

Apesar do baixo teor de sólidos característico dos efluentes de suinicultura e que está expresso no Quadro 8, o volume médio de águas de limpeza utilizado nas suiniculturas ronda os dois metros cúbicos por ano e por lugar de porco de engorda. Quando este volume é adicionado aos dejectos produzidos, o volume de águas residuais pode variar entre os 12 e os 15 litros por animal e por dia (MADRP, 1997; ARH Centro, 2012; Konzen, 2000), pelo que se considerarmos uma exploração com 500 efectivos, o volume de águas residuais diário pode variar entre os seis e os sete metros cúbicos e meio.

Este volume de águas residuais tem necessariamente que ser tratado, não só porque a elevada carga orgânica que o caracteriza contamina qualquer solo ou meio hídrico em que seja descarregado, mas também porque é importante aproveitar todos os recursos disponíveis no sistema de produção animal.

As unidades de produção suinícola armazenam estas águas residuais em lagoas impermeabilizadas com membranas plásticas, com tempos de retenção que variam entre os 90 e os 120 dias (Konzen, 2000), permitindo a recuperação da água e dos nutrientes existentes para rega e fertilização dos campos agrícolas habitualmente associados a esta actividade agropecuária.

#### **4.1.2 Sistemas de Tratamento de Águas Residuais**

Existem diversos sistemas de tratamento que podem ser aplicados às águas residuais de suinicultura, dependendo da sua quantidade e das suas características. Estes sistemas combinam quase sempre processos físicos com processos biológicos (Diesel *et al.* 2002).

Nos processos físicos, as águas residuais passam por uma ou mais operações unitárias com vista à separação das fases sólida e líquida. Diesel *et al.*, (2002) identificam a decantação, a centrifugação,

a prensagem, a peneiração e a desidratação por vento, ar forçado ou ar aquecido. A separação das fases facilita o tratamento biológico e reduz os respectivos custos.

Cada uma das fases é encaminhada para o tratamento biológico, onde são utilizadas culturas mistas de microrganismos aeróbios ou anaeróbios para promover a degradação dos compostos orgânicos. O tratamento da fase sólida pode fazer-se por compostagem e o tratamento da fase líquida é vulgarmente realizado em lagoas de estabilização (Diesel *et al.*, 2002).

Estes sistemas clássicos de tratamento de águas residuais apresentam custos de operação elevados para remover os constituintes da água e fazem-no com recurso a sistemas biológicos. Efectivamente, a utilização de uma população mista de bactérias garante a presença de sistemas enzimáticos capazes de mediar as reacções catabólicas necessárias para a efectiva remoção de constituintes indesejáveis das águas residuais, especialmente constituintes orgânicos. Esta capacidade depurativa por parte das bactérias é de tal modo eficiente que a eventual possibilidade de utilização de outro tipo de organismos foi ignorada durante vários anos.

Apesar da reconhecida capacidade de depuração que as bactérias apresentam, não devemos ignorar que outros organismos poderão apresentar capacidades idênticas na remoção de constituintes específicos, especialmente em países de elevada insolação e que apresentem temperaturas mínimas positivas, como é o caso de Portugal e da maioria dos países mediterrânicos. Nestes, a utilização de algumas espécies de plantas pode constituir um complemento ou até mesmo uma alternativa à utilização de sistemas bacterianos, em processos de fitodepuração e de fitoremediação.

A utilização de algumas espécies de plantas tem vindo a ser experimentada e reconhecida por muitos investigadores no tratamento de águas residuais como uma alternativa aos sistemas clássicos baseados na remoção de constituintes por bactérias, não só porque apresentam igualmente elevadas taxas de remoção (hiperacumuladoras) mas fundamentalmente por não necessitarem de sistemas de arejamento consumidores de energia eléctrica.

Convém, todavia, deixar claro que, da mesma forma que não se utiliza apenas uma cultura pura de bactérias no tratamento de águas residuais, não se pode esperar que apenas uma espécie de planta tenha a capacidade para extrair todos os constituintes presentes nas águas residuais (Mackova, Dowling, Macek, 2006). Assim, a utilização de diferentes espécies de plantas, incluindo as que hospedam comunidades activas na rizosfera (como fungos e/ou bactérias, por exemplo) serão certamente mais eficientes na remoção dos constituintes pretendidos, uma vez que se criará um sistema conjugado de produtores primários e de decompositores.

## 4.2 Utilização de Plantas Macrófitas para Extracção de Constituintes da Água

De acordo com Oliveira (1995), a utilização de plantas macrófitas para depuração de águas residuais tem em vista objectivos múltiplos, dos quais se destacam:

- a) Acumulação de nutrientes (por exemplo, N e P);
- b) Bioacumulação de poluentes (por exemplo, fenóis, cianetos e metais pesados);
- c) Produção de biomassa para fins energéticos.

Do ponto de vista de utilização de macrófitas para depuração de águas residuais, o mesmo autor (Oliveira, 1995) indica que as plantas mais interessantes incluem as seguintes variedades:

- i) Emergentes (*Scirpus*, *Phragmites*, *Tipha* e *Iris*)
- ii) Submersas (*Elodea*, *Potamogeton*, *Ceratophyllum*, *Ludwigia* e *Najas*)
- iii) Flutuantes (*Eichhornia*, *Lemnaceae*, *Salvinia* e *Azolia*)

Estas plantas são capazes de absorver quantidades significativas de alguns metais e compostos orgânicos presentes na fracção dissolvida da água mas, enquanto os compostos orgânicos podem ser destruídos pela actividade metabólica da planta, os metais não são metabolizados, ficando armazenados no interior dos tecidos das plantas (Hastie, 1992).

A maioria dos metais são micronutrientes para as plantas e para os animais mas, dependendo da sua concentração, podem tornar-se tóxicos. Os metais que estão presentes nos efluentes industriais e municipais são provenientes de uma variedade de fontes e a sua remoção em sistemas de tratamento primário e secundário convencionais é mínima. Se é necessária uma remoção significativa, os sistemas convencionais geralmente recorrem à precipitação química e à floculação, à osmose inversa, ou aos processos de permuta iónica, mas estas operações requerem quantidades muito significativas de energia ou de reagentes e a sua precipitação produz grandes quantidades de lamas, cujo único destino aceitável será a deposição em aterro sanitário (Hastie, 1992).

As vantagens decorrentes do uso de plantas para extracção de constituintes das águas residuais são muito grandes, uma vez que os custos de investimento são reduzidos, assim como os respectivos custos operacionais. Todavia, será sempre necessário contabilizar os custos do corte e da recolha da biomassa que venha a ser gerada (Oliveira, 1995), mas a biomassa produzida também pode ter valor económico que poderá compensar os custos operacionais.

Note-se que, para o processo de fitodepuração se tornar vantajoso, apenas se poderão utilizar as plantas hiperacumuladoras, que se distinguem pela sua capacidade de extrair iões metálicos do solo ou da água e de os armazenar na respectiva parte aérea. Estas plantas conseguem suportar teores superiores a 100 mg.kg<sup>-1</sup> de Cd, 1000 mg.kg<sup>-1</sup> de Ni ou 10000 mg.kg<sup>-1</sup> de Zn no tecido foliar (peso seco). A maioria das plantas não são hiperacumuladoras porque apresentam sinais de fitotoxicidade e respectiva redução da produção quando as folhas contêm cerca de 400 a 500 mg.kg<sup>-1</sup> de Zn ou 50 a 100 mg.kg<sup>-1</sup> de Ni (Mackova *et al.*, 2006; Visioli e Marmiroli, 2012).

Estão identificadas cerca de 450 espécies de plantas com capacidade de hiperacumular metais pesados, sendo que 75% destas são tolerantes ao Ni e apenas 1% são capazes de hiperacumular Cd (Baker *et al.*, 1994; Visioli e Marmiroli, 2012). Esta característica hiperacumuladora poderá ter surgido como mecanismo de defesa para reduzir o interesse dos herbívoros ou dos agentes patogénicos que são incapazes de lidar com uma concentração elevada de metais pesados (Boyd, 2007).

A principal característica utilizada para definir uma planta hiperacumuladora centra-se no limite máximo de concentração do ião metálico que pode ser tolerado. Visioli e Marmiroli (2012) identificaram os limites máximos para alguns metais pesados, que se resumem no Quadro 4.4. Os mesmos autores referem ainda que existe uma grande variabilidade taxonómica de plantas hiperacumuladoras endémicas sobretudo de zonas tropicais e temperadas. Por exemplo, o género *Alyssum* (*Brassicaceae*), cujas espécies são nativas do Sul da Europa e da Ásia ocidental, inclui 48 espécies capazes de acumular Ni na parte aérea a um nível de 3% em massa seca.



**Quadro 4.4.** Concentração média nos tecidos das plantas, concentração mínima na planta para ser considerada acumuladora e concentração mínima na planta para ser considerada hiperacumuladora, por elemento. Valores expressos em  $\text{mg.kg}^{-1}$  (massa seca).

Elemento	Concentração média	Concentração mínima de acumulação	Concentração mínima de hiperacumulação
As	0,009 a 1,5	-	1000
Cd	0,03 a 0,5	20	100
Co	0,1 a 10	20	100
Cr	0,2 a 1	50	100
Cu	2 a 20	100	1000
Hg	0,005 a 0,2	-	1000
Mn	1 a 700	2000	10000
Ni	0,4 a 4	100	1000
Pb	0,1 a 5	100	1000
Sb	0,3 a 2	-	1000
Se	0,01 a 0,2	10	1000
Tl	0,1	-	1000
Zn	15 a 150	2000	10000

Fonte: Visioli e Marmioli, 2012; Boyd, 2007

Existem outras plantas com potencial de extracção e que, actualmente, têm vindo a ser ensaiadas por diversos investigadores (Quadro 4.5). Vamerali *et al.* (2010) referem que é possível utilizar as culturas tradicionais pois, também estas, têm capacidade de extracção de constituintes, incluindo os seguintes metais: arsénio, cádmio, cobalto, crómio, cobre, níquel, chumbo e zinco.

**Quadro 4.5.** Plantas utilizadas para extração de constituintes.

Nome comum	Nome científico
Girassol	<i>Helianthus annuus</i> L.
Mostarda castanha	<i>Brassica juncea</i> (L.) Czern.
Colza	<i>Brassica napus</i> L.
Rábano	<i>Raphanus sativus</i> L.
Mostarda da Etiópia	<i>Brassica carinata</i> A. Braun
Mostarda Branca	<i>Sinapis alba</i> L.
Soja	<i>Glycine max</i> (L.) Merr.
Feijão comum	<i>Phaseolus vulgaris</i> L.
Luzerna	<i>Medicago sativa</i> L.
Ervilha forrageira	<i>Pisum sativum</i> L.
Milho	<i>Zea mays</i> L.
Azevém	<i>Lolium spp.</i>
Festuca	<i>Festuca spp.</i>
Cevada	<i>Hordeum vulgare</i> L.
Sorgo	<i>Sorghum spp.</i>
Trigo	<i>Triticum spp.</i>
Aveia	<i>Avena sativa</i> L.
Arroz	<i>Oryza sativa</i> L.

Fonte: Vamerali *et al.* (2010); Comissão Europeia (2012).

Apesar destas culturas não apresentarem o mesmo potencial de extração que as principais hiperacumuladoras, compensam pelo seu maior rendimento em biomassa. Em comparação com a mostarda castanha, que é muitas vezes referida como uma hiperacumuladora de vários metais, têm vindo a ser obtidos alguns resultados com espécies como o girassol, o milho ou a colza. Haverá, no entanto, que ter em atenção que algumas destas espécies são também utilizadas na alimentação e não se poderá correr o risco que estas espécies entrem no circuito comercial e venham a ser ingeridas pela população, seja através de alimentos processados ou por consumo directo.

Haverá também necessidade, caso venham a ser utilizadas como culturas energéticas, de se perceber o efeito que a presença dos metais pesados absorvidos terá, no caso de se utilizarem estas culturas contaminadas, na produção de biodiesel ou bioetanol, fundamentalmente na forma como os metais pesados irão ser libertados na queima destes biocombustíveis, caso contrário estarão apenas a transferir-se os poluentes de um compartimento para outro.

Muita investigação tem também sido realizada de forma a identificar as espécies de plantas que têm a capacidade de produzir elevados rendimentos de biomassa e, ao mesmo tempo, tolerar e/ou acumular os metais pesados. Algumas culturas energéticas como o choupo, o salgueiro, o girassol, o *Miscanthus* ou o cânhamo têm atraído o interesse dos investigadores porque, apesar destas plantas não terem a mesma capacidade de bioconcentrar os metais pesados que as plantas hiperacumuladoras, o seu elevado rendimento em biomassa traduz-se numa remoção final de constituintes que poderá ser superior ao apresentado pelas hiperacumuladoras (Papazoglou, 2007).

Todavia, mesmo que essas espécies possam apresentar um factor de bioacumulação baixo, podem ser hipertolerantes a metais pesados e, por conseguinte, podem ser usadas para explorar solos poluídos que não apresentem condições para a produção de alimentos. Neste caso, existe um potencial benéfico de reutilização dessas áreas através da produção de biomassa para, por exemplo, fins energéticos (Papazoglou, 2007) ao mesmo tempo que se utilizam as culturas energéticas para descontaminar solos e águas residuais.

#### **4.3 Vantagens e Desvantagens da Utilização de Águas Residuais na Irrigação de Culturas Energéticas**

A utilização de águas residuais tratadas para regar culturas energéticas tem vindo a assumir uma importância crescente, sobretudo em zonas de escassez hídrica (Qadir *et al.*, 2007; Angelakis and Durham, 2008; Trinh *et al.*, 2013).

A irrigação com este tipo de água permite, por exemplo, contrabalançar a escassez ou a sazonalidade da precipitação e assegurar a recarga dos aquíferos (Portnov e Safriel, 2004; Rebhun, 2004; Kfir *et al.*, 2012) ao mesmo tempo que poderá reduzir a necessidade de utilização de fertilizantes, devido à sua presença neste tipo de água.

A irrigação com águas residuais tratadas também promove a presença de coberto vegetal permanente, que em conjunto com a incorporação no solo dos resíduos das culturas poderá beneficiar e/ou restaurar algumas propriedades do solo (por exemplo, fertilidade, estrutura e matéria orgânica), controlar a erosão e promover a diversificação biológica e da paisagem (Fernando *et al.*, 2010). O carbono orgânico assim acumulado também poderá constituir uma opção para os programas de crédito de carbono (Williams *et al.*, 2008).

Para além das vantagens ambientais e económicas, a utilização das águas residuais tratadas também conduz a vantagens sociais. A utilização deste tipo de água vem ganhando importância tanto em

países desenvolvidos como em desenvolvimento, contribuindo para manter e até mesmo maximizar o rendimento das actividades agrícolas actuais. Para muitas regiões, a utilização de águas residuais tratadas é a única forma de enfrentar os efeitos da desertificação e pobreza associada (Kharraz *et al.*, 2012; Habib *et al.*, 2013). A irrigação de culturas para fins energéticos em áreas rurais poderá constituir uma ferramenta de combate ao despovoamento, ao potenciar a criação de emprego e de novas oportunidades para as comunidades locais (Barbosa *et al.*, 2013).

Todavia, a utilização de águas residuais tratadas para irrigação, mesmo que seja em culturas não alimentícias está ainda envolta em muita controvérsia reconhecendo-se dificuldades de aceitação por parte população e até mesmo de eventuais partes interessadas, sendo a sua alteração condição prévia fundamental pois o apoio das autoridades locais a este tipo de iniciativas depende muito da dedicação e empenho dos respectivos intervenientes.

A irrigação de culturas energéticas com águas residuais tratadas poderá também apresentar algumas dificuldades técnicas e barreiras ambientais. Estes sistemas requerem uma gestão cuidada, aproximando o mais possível a capacidade de remoção apresentada pela cultura alvo à carga de nutrientes presente na água (Tzanakakis *et al.*, 2009). Estas águas residuais tratadas constituem um reservatório de nutrientes essenciais ao crescimento das plantas mas a sua aplicação excessiva poderá depositar excesso de nutrientes no solo, aumentar a escorrência superficial e eutrofizar massas de água adjacentes (Rivett *et al.*, 2008; Jampeetong and Brix, 2009; Rittmann *et al.*, 2011). Deve igualmente assegurar-se uma drenagem adequada para controlar o nível do lençol freático sempre que existir disponibilidade excessiva de água. Dependendo do tipo e do grau de tratamento, a utilização desta água pode promover a acumulação de contaminantes no solo (Bandarra *et al.*, 2013).

A quantidade de efluente disponível, em particular quando estão localizados em áreas rurais com população reduzida, poderá não satisfazer as necessidades hídricas das culturas. Para dar resposta a este constrangimento Barbagallo *et al.* (2011) and Costa *et al.* (2013) testaram *A. donax* em diferentes regimes de irrigação para avaliar a razão entre a redução da produtividade e a redução da carga de águas residuais de modo a propor soluções que possam otimizar esta dicotomia.

A variabilidade temporal da produção e qualidade dos efluentes a serem utilizados na irrigação também podem constituir uma barreira. Por exemplo, nos países mediterrânicos pode ser necessário encontrar soluções para o excesso de água na estação das chuvas, principalmente em sistemas unitários de recolha e transporte de águas residuais, com a escassez de água nos períodos de estiagem. A este propósito, deverá também ser necessário ajustar o período de crescimento da cultura, sobretudo quando se tratam de culturas energéticas anuais, à disponibilidade da água residual, podendo ser necessário considerar um reservatório para armazenamento da água quando

esta não for necessária, como, por exemplo, após a colheita. Esse reservatório poderá ficar localizado na estação de tratamento de águas residuais ou no local onde a água for utilizada. A este propósito, deverá igualmente ser considerada a distância que separa a produção da utilização da água residual tratada, uma vez que a relação entre a distância e os custos de transporte são directamente proporcionais. Malveiro (2013) estima, para a produção de *A. donax* e *Miscanthus* em Portugal, que esta distância não deverá ser superior a 3,82 km.

Outro aspecto a ter em consideração diz respeito à disponibilidade de espaço agrícola para o estabelecimento das culturas energéticas, devendo identificar-se possíveis conflitos no uso do solo, de modo a evitar impactes negativos, tanto ambientais como sócio-culturais (Fritsche *et al.*, 2010; Dauber *et al.*, 2012)

A qualidade da água residual deve satisfazer os requisitos agronómicos e de protecção da saúde pública e não deve ser um veículo de substâncias nocivas. Para superar estas preocupações, a Organização Mundial da Saúde (OMS) desenvolveu um conjunto de orientações para a sua utilização segura (OMS, 2006). Muitos países adotaram as directrizes da OMS ou desenvolveram as suas próprias políticas e estratégias de gestão da água partindo da experiência dos seus próprios sistemas de cultivo, necessidades e tecnologias disponíveis.

No que respeita aos parâmetros que caracterizam as águas residuais tratadas, a elevada concentração pode conduzir a alguns constrangimentos que interessa salientar: os sólidos suspensos totais (SST) podem colmatar os sistemas de distribuição de água (Monte e Albuquerque, 2010) e as propriedades hidráulicas dos solos (Lado e Ben-Hur, 2009); a elevada salinidade, principalmente pela presença de sódio, boro e cloro, dificulta o desenvolvimento de muitas plantas e conduz à redução da porosidade do solo, reduzindo a lixiviação (Muyen *et al.*, 2011); o pH também é importante uma vez que afecta a solubilidade dos metais e a alcalinidade do solo; a presença de organismos patogénicos também pode representar à utilização das águas residuais devido ao risco de transmissão de doenças; a presença de compostos orgânicos persistentes, metais pesados, cloro e nutrientes em excesso também pode limitar a utilização dos efluentes na irrigação (FAO, 1992; Monte e Albuquerque, 2010).

O quadro 4.6 resume os benefícios e constrangimentos que advêm da utilização de águas residuais tratadas para irrigação de culturas energéticas.

**Quadro 4.6.** Resumo dos principais benefícios e constrangimentos relacionados com a utilização da água residual na irrigação de culturas energéticas (detalhes e referências descritos no texto).

Benefícios	Constrangimentos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cumprimento das necessidades hídricas</li> <li>• Preservação de fontes de água doce</li> <li>• Recarga de aquíferos subterrâneos</li> <li>• Minimização da necessidade de fertilizantes</li> <li>• Redução do uso de energia e poluição química no tratamento de águas residuais</li> <li>• Recuperação das propriedades do solo</li> <li>• Redução da erosão do solo</li> <li>• Incrementos da diversidade biológica e paisagística</li> <li>• Redução da contaminação de massas de água superficiais e subterrâneas</li> <li>• Reutilização de água e nutrientes</li> <li>• Aumento da produtividade das culturas</li> <li>• Aumento do sequestro de carbono</li> <li>• Diminuição do consumo de energia</li> <li>• Redução das emissões de gases com efeito de estufa</li> <li>• Criação de oportunidades económicas em regiões com escassez de água</li> <li>• Utilização economicamente viável da biomassa</li> <li>• Redução dos custos de cultivo</li> <li>• Redução dos custos de tratamento de água</li> <li>• Prevenção do êxodo rural</li> <li>• Criação de emprego</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa disponibilidade do efluente em termos de quantidade para atender às necessidades de culturas</li> <li>• Correspondência entre a carga hidráulica e a remediação de contaminantes pela cultura</li> <li>• Variabilidade da produção e da qualidade do efluente ao longo do tempo</li> <li>• Distância entre a estação de tratamento de águas residuais e o local onde esta será utilizada</li> <li>• Disponibilidade de terra</li> <li>• Alteração do uso do solo</li> <li>• Correspondência entre a produção de efluentes e as necessidades hídricas da cultura</li> <li>• Necessidade de uma instalação de armazenamento para as águas residuais</li> <li>• Lixiviação e escoamento superficial de eventuais contaminantes para as massas de água adjacentes</li> <li>• Acumulação de contaminantes no solo</li> <li>• Aplicação limitada pela qualidade das águas residuais</li> <li>• A produtividade da cultura pode ser afectada</li> <li>• Reduzida aceitação por parte da população</li> </ul>

# **CAPÍTULO 5**

---

## **OBJECTIVOS DO TRABALHO**

## 5 OBJECTIVOS DO TRABALHO

O principal objectivo deste trabalho é o de avaliar a capacidade do *Arundo donax* na fitoremediação de águas residuais contendo Zn ou Cu.

Diversos tipos de tecnologias têm sido utilizadas para remediar águas residuais com metais pesados. As técnicas físico-químicas encontram-se entre as mais vulgarizadas. No entanto, estes processos são bastante dispendiosos e podem não constituir a opção mais atractiva. Neste sentido, uma aproximação menos dispendiosa consiste no recurso à fitoremediação, ou seja, ao uso de vegetação, *in situ*, para a remoção de poluentes de águas residuais. Para além da possibilidade de remediação, o estabelecimento de um coberto vegetal pode ser vantajoso, na medida em que: a) reduz a dispersão aérea e as escorrências superficiais, b) fornece cobertura para a vida animal, c) introduz melhorias ao nível do impacto visual, e d) o produto final colhido pode ser ainda valorizado economicamente.

A intenção de estudar esta planta, como fitoremediadora de águas residuais contendo zinco ou cobre, surgiu na sequência do programa de trabalhos apresentado à União Europeia, referentes ao Projecto OPTIMA, financiado pela União Europeia. O principal objectivo deste projecto, ainda em curso até Setembro de 2015, é o de fornecer informações sobre a optimização de forma sustentável da produção de biomassa de herbáceas perenes, entre as quais o *Arundo donax*. Neste sentido, uma das tarefas do projecto reside na avaliação da reutilização de águas residuais na produção de culturas herbáceas, como forma de permitir a poupança de recursos hídricos, muitas vezes escassos.

Para avaliar a capacidade do *Arundo donax* na fitoremediação de águas residuais contaminadas com cobre ou com zinco, fez-se o planeamento experimental, que será realizado em vasos.

Este estudo é conduzido para, de forma preliminar, se poder avaliar o potencial de fitoremediação do *Arundo donax* de águas residuais contaminadas com zinco ou cobre, no decurso do qual se pretende determinar o crescimento da planta e a acumulação de metais a partir das águas residuais. Uma vez que a disponibilidade do efluente em termos de quantidade pode ser superior às necessidades da cultura ou inferior às necessidades da cultura, os ensaios serão realizados também com diferentes regimes de irrigação. Simultaneamente, estão programados ensaios em vasos sem plantas com o intuito de avaliar o efeito do sistema solo-planta na qualidade das águas de percolação.



Pretende-se com estes ensaios, alcançar os seguintes objectivos:

- analisar o efeito, da contaminação das águas residuais com zinco ou cobre, no crescimento, na produtividade e na qualidade da biomassa de *Arundo donax*.
- determinar a eficiência da fitoremediação, em termos da remoção dos metais pesados nas águas e da depuração do efluente que ainda pode ter alguma carga orgânica e inorgânica (nomeadamente nitratos e fosfatos).
- estudar as possíveis relações solo-plantas, em termos dos poluentes em análise.
- caracterizar as águas de percolação, para avaliar possíveis riscos de contaminação das águas subterrâneas.
- caracterizar os solos, para avaliar possíveis riscos de contaminação pela rega com as águas residuais, nomeadamente pela acumulação dos metais pesados em estudo, cobre e zinco, no solo.

No final do trabalho, pretende-se fazer um estudo integrativo dos aspectos ambientais envolvidos no sistema de fitoremediação por *Arundo donax* de águas residuais contaminadas com zinco ou cobre.

# **CAPÍTULO 6**

---

## **METODOLOGIA**

## 6 METODOLOGIA

A metodologia a seguir para determinar o potencial que o *Arundo donax* apresenta para fitodepuração de águas residuais contaminadas com cobre ou zinco baseou-se nos ensaios que têm vindo a ser realizados por diversos autores – incluindo ensaios com outras espécies de plantas identificadas como hiperacumuladoras – principalmente na área da fitoremediação de solos contaminados, sendo que alguns foram já apresentados no capítulo da revisão bibliográfica, com a necessária adaptação para o tratamento de águas residuais. A metodologia a seguir foi também adaptada para seguir o programa de trabalhos definido para o projecto OPTIMA - Optimization of Perennial Grasses for Biomass Production.

Deste modo, utilizaram-se rizomas de *Arundo donax* (figura 6.1) extraídos nas imediações e no interior do campus da FCT/UNL. Os rizomas foram plantados em vasos de 28 cm de diâmetro e 45 cm de altura (dois por vaso, cujas massas variaram entre 63 g e 95 g), utilizando 12 kg de terra também colhida nas imediações do local onde foram colhidos os rizomas. A terra utilizada foi previamente crivada em malha de 1 cm, de modo a reter raízes de outras plantas e os rizomas foram plantados à profundidade que habitualmente se encontram no estado selvagem (cerca de 10 cm de profundidade).



**Figura 6.1.** Rizoma e parte aérea de um exemplar de *Arundo donax*.

Assim que a parte aérea das plantas apresentou indícios de desenvolvimento (significando que estava estabelecida), ou seja, quando as plantas apresentaram uma altura de cerca de 30cm, os vasos foram fertilizados com os seguintes nutrientes (El Bassam, 1998):

- 3 g N.m<sup>-2</sup> (ureia, 46% N);
- 3 g N.m<sup>-2</sup> (Nitrolusal, mistura de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub>, 27% N);
- 17 g K<sub>2</sub>O.m<sup>-2</sup> (sulfato de potássio, 51% K<sub>2</sub>O);
- 23 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.m<sup>-2</sup> (superfosfato, 18% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

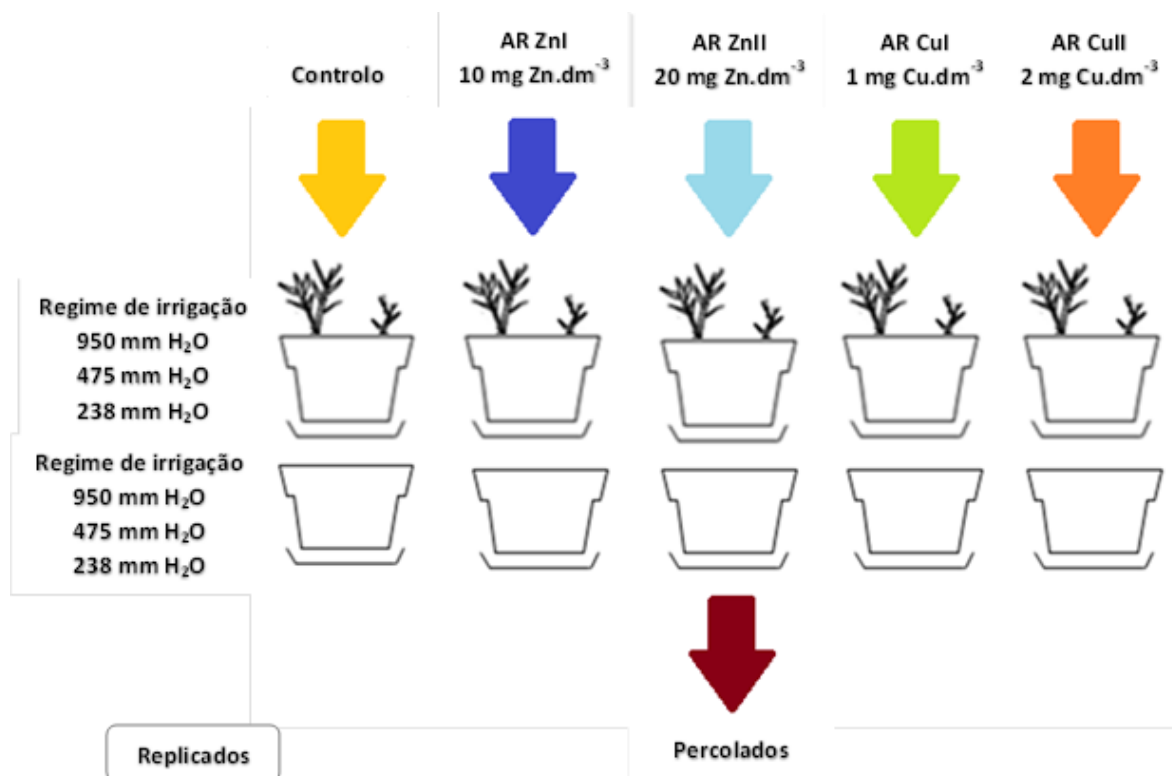
O trabalho tem como objectivo avaliar a capacidade da espécie *Arundo donax* L. em fitoremediar águas residuais (AR) tratadas provenientes de uma suinicultura, as quais são preparadas de modo a apresentarem diferentes níveis de contaminação com zinco (10 e 20 mg.L<sup>-1</sup> Zn) e cobre (1 e 2 mg.L<sup>-1</sup> Cu), em diferentes regimes de irrigação (950 mm, 475mm e 238 mm). A gama de concentrações escolhida apresenta os valores máximos admissíveis legislados pelo Decreto-Lei n° 236/98 Anexo XVI e XVIII, e o dobro dessa concentração para ambos os metais. Escolheram-se os metais zinco e cobre, pois a presença destes em quantidades elevadas, sobretudo em efluentes de suinicultura, está associada a um problema ambiental, a nível mundial.

A simulação de diferentes regimes hídricos permite analisar o comportamento da planta face à contaminação e sob diferentes regimes hídricos, atendendo a que a disponibilidade do efluente em termos de quantidade pode ser superior ou inferior às necessidades da cultura. O valor intermédio utilizado, 475 mm, corresponde ao valor da eficiência do uso da água estimado por Nackley *et al.* (2014). O valor mais elevado, 950 mm, o dobro de 475 mm, pretende simular uma situação de excesso de água, ou em que o regime hídrico não representa uma tensão, e o valor mais reduzido, 238 mm, metade de 475 mm, pretende simular um défice hídrico. Os volumes de água foram distribuídos ao longo do ano tendo em conta as necessidades da planta e a variação climática. Na Primavera e Verão a rega foi mais intensa, enquanto no Outono e Inverno o volume de água disponibilizado à planta foi menor.

A par da rega com as águas residuais contaminadas, foi efectuado também um ensaio controlo, que foi apenas regado com água da torneira do *Campus* FCT-UNL.

Paralelamente foi montado um ensaio, também em vasos, semelhante em tudo ao ensaio já descrito mas sem *Arundo donax*. Este ensaio serviu para avaliar e comparar o efeito que o solo *per si* apresenta na depuração da água residual.

A Figura 6.2 representa o esquema dos ensaios para o *Arundo donax*.



**Figura 6.2.** Esquema dos ensaios para os vasos com e sem plantas, considerando os três regimes de irrigação, bem como as concentrações de Zn e Cu nas águas de irrigação. O controlo apenas foi irrigado com água da torneira do *Campus* FCT-UNL.

Para analisar o efeito da reutilização de águas residuais contaminadas com zinco ou cobre no crescimento, na produtividade e na qualidade da biomassa do *Arundo donax*, programaram-se as determinações apresentadas no quadro 6.1. Estas determinações foram efectuadas no fim de cada ciclo vegetativo à parte aérea da planta (caule e folhas), à manta-morta (folhas secas de *Arundo*) e à biomassa não-*Arundo* (ervas daninhas), para avaliar de forma correta a acumulação total de metais na biomassa. Nos vasos sem plantas, as ervas daninhas foram também caracterizadas. Efectuou-se o acompanhamento do ciclo de crescimento do *Arundo* em dois ciclos vegetativos consecutivos. O prolongamento do estudo por dois anos reside no facto das plantas herbáceas perenes não atingirem a sua maturidade logo no final do seu primeiro ciclo de crescimento, uma vez que no primeiro ano, as plantas gastam mais energia no desenvolvimento do sistema radicular. Ao continuar o estudo por dois anos, obteve-se-se uma aproximação mais correcta de como o *Arundo* se pode comportar num estado maduro.

No final do ensaio, ou seja, após dois ciclos vegetativos, foram também removidos e analisados os rizomas e as raízes, tendo sido avaliados os mesmos parâmetros. Pretendeu-se, nesta caracterização, definir quantitativamente os efeitos da reutilização das águas residuais nas diferentes fracções da planta.

No entanto, um projecto que pretenda efectuar o cultivo de *Arundo donax*, utilizando águas residuais na sua irrigação, deverá equacionar ainda se as cargas das águas residuais que irão ser utilizadas não constituem uma fonte de degradação e contaminação dos meios receptores. Deste modo, ao longo do estudo foi feita uma caracterização das águas residuais utilizadas na rega e dos percolados obtidos, de forma a poder avaliar possíveis riscos de contaminação das águas subterrâneas (quadro 6.1). A análise das águas residuais e dos percolados permitiu determinar a eficiência da fitorremediação, expressa em termos da remoção dos metais pesados em estudo, e outros (por exemplo, nitratos ou fosfatos).

De forma a poder avaliar se a rega com águas residuais contaminadas poderá também afectar a qualidade do solo, e de forma a identificar possíveis relações solo-plantas-água de rega, em termos dos poluentes em análise, foi feita uma caracterização do solo, no início do ensaio e no final de cada ciclo vegetativo, durante dois ciclos consecutivos. No solo, foram analisados o perfil superior (0-20 cm) e inferior (20-40 cm). O quadro 6.1 também apresenta uma breve relação dos parâmetros a analisar nos solos.

**Quadro 6.1.** Definição dos parâmetros a analisar na água residual/torneira, nos percolados, nas diferentes fracções da planta e no solo.

Parâmetro	Água	Percolados	Estruturas do <i>Arundo donax</i>				Solo
	residual/ torneira		Folhas	Caules	Rizoma	Raizes	
Caracterização morfológica da biomassa			•	•	•	•	
Produção de biomassa			•	•	•	•	
Área foliar			•				
Humidade			•	•	•	•	•
Teor de cinzas			•	•	•	•	
Azoto e Fósforo total			•	•	•	•	•
Fibra bruta e fracções				•			
Zn, Cu, Na, K, Ca, entre outros metais	•	•	•	•	•	•	•
pH	•	•					•
Condutividade	•	•					•
Nitratos, nitritos	•	•					•
Azoto amoniacal	•	•					•
Ortofosfatos	•	•					•
Oxidabilidade	•	•					
CBO <sub>5</sub>	•	•					
Carbono orgânico total							•
Capacidade de troca catiónica							•
Respiração do solo							•
Ensaio Ecotoxicidade	•	•					•
Germes totais a 22°C	•	•					•

Nos próximos subcapítulos serão discriminadas as metodologias aplicadas a cada uma das matrizes, biomassa, solos e águas.

## 6.1 Metodologias Analíticas Aplicadas na Caracterização da Água Residual/Torneira e dos Percolados

O trabalho experimental desenvolvido incluiu a caracterização da água da torneira e da água residual de suinicultura que serviu para a produção da água residual sintética e a caracterização das águas de percolação, ao longo dos dois períodos vegetativos. Cada um dos parâmetros seleccionados foi determinado de acordo com a metodologia descrita no quadro 6.2.

**Quadro 6.2.** Métodos analíticos realizados à amostra de água da torneira, à amostra de água residual de suinicultura e às amostras das águas residuais percoladas.

Parâmetro	Metodologia analítica
pH	Potenciometria com eléctrodo de vidro (APHA <i>et al.</i> , 1985).
Condutividade	Determinação efectuada com um condutivímetro (ISO 7888, 1985).
Oxidabilidade	Oxidação pelo permanganato de potássio, a quente, em meio ácido, da matéria orgânica presente nas amostras. Determinação do permanganato consumido pela adição de um excesso de oxalato, seguindo-se a titulação com permanganato (ISO 8467, 1993).
Nitratos, nitritos	Redução dos nitratos a nitritos, por contacto do extracto filtrado com pó de zinco (Palintest Ltd). Os nitritos são determinados por espectrofotometria de absorção molecular, através da formação de um complexo corado vermelho-púrpura, pela combinação do ácido sulfanílico diazotado com NED (ISO 6777, 1984; Jenkins <i>et al.</i> , 1996).
Azoto amoniacal	Destilação, titulação do destilado com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,02N (ISO 5664, 1984).
Fosfatos	Determinação dos fosfatos por espectrofotometria de absorção molecular, através da formação de um complexo corado com uma solução de molibdato de amónio, na presença de ácido ascórbico e de tartarato de potássio e antimónio (Watanabe e Olsen, 1965; ISO 6878-1, 1986).
Sólidos Suspensos Totais	Determinação por filtração através da membrana filtrante de 0,45 µm, secagem a 105 °C e pesagem. (APHA <i>et al.</i> , 1985).
Sólidos totais	Evaporação em banho de água, secagem a 180°C ± 2°C e pesagem. (APHA <i>et al.</i> , 1985).
Carência bioquímica de oxigénio (CBO <sub>5</sub> , 20 °C)	Determinação do consumo de oxigénio dissolvido após 5 dias de incubação a 20°C, ao abrigo da luz, com adição de um inibidor da nitrificação, de acordo com as normas ISO 5815-1 e -2 (2003)
Cloretos	Determinação por volumetria de precipitação com recurso ao AgNO <sub>3</sub> (método de Mohr). (APHA <i>et al.</i> , 1985).
Zn, Cu, Na, K, Ca, Mg, entre outros	Determinação dos metais, por espectrofotometria de absorção atómica. Ca e Mg de acordo com a ISO 7980 (1986). Na e K de acordo com a ISO 9964 (1993). Zn e Cu pela norma ISO 8288 (1986), utilizando a chama.
Ensaio de Ecotoxicidade	Para o ensaio de ecotoxicidade, os percolados foram testados para a toxicidade aguda utilizando o sistema Microtox®. Este sistema é um bioanalizador que utiliza bactérias luminescentes <i>Vibrio fischeri</i> NRRL B-11177 como organismo-teste, de acordo com DeVetter <i>et al.</i> (2008).
Germes totais a 22°C	Sementeira por incorporação de certa quantidade da suspensão-mãe e das respectivas diluições decimais, em meio de cultura apropriado (meio Plate Count Agar). Incubação das placas semeadas, durante 68 ± 4 h à temperatura de 22 ± 2°C, em aerobiose. (ISO 6222, 1999).



Na recolha das águas de percolação foi também determinado o volume recolhido para se tentar fazer uma avaliação do balanço hídrico e do uso eficiente da água em cada ensaio.

## **6.2 Metodologias Analíticas Aplicadas à Caracterização do Solo**

Foram recolhidas amostras de solo de cada vaso, nos planos superior (0-20cm) e inferior (20-40 cm). O quadro 6.3 resume as metodologias usadas nas determinações analíticas seleccionadas para estas amostras.

Nas análises ao solo pretende-se estudar não só a concentração pseudo-total do Zn e Cu no solo, por extracção com água régia (Schramel *et al.*, 2010), mas também o teor de Zn e Cu que se pode encontrar no solo de forma móvel ou mobilizável. As fracções móveis e mobilizáveis de cationes metálicos representam as formas mais biodisponíveis para serem assimiladas pelas plantas, embora possam também ser percoladas para os lençóis freáticos. Essa fracção, móvel e mobilizável, é geralmente determinada através da extracção dos metais do solos com diferentes reagentes, cuja eficiência varia com as propriedades químicas do reagente, tipo de solo e metal a ser extraído. Neste estudo, a fracção de Zn e Cu extraída com a solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), irá mimetizar a fracção metálica móvel (Yobouet *et al.*, 2010). Esta fracção corresponde aos metais que estão na solução do solo e aos metais de troca. A fracção de Zn e Cu extraída com a solução de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) corresponde à fracção mobilizável, ou seja, aos metais que podem ser facilmente complexados por exsudados libertados pela parte radicular das plantas (Yobouet *et al.*, 2010).

**Quadro 6.3.** Métodos analíticos realizados às amostras de solo.

Parâmetro	Metodologia analítica
Humidade	Perda de peso após secagem a $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ (4h), repetida até peso constante, expressa em relação à amostra húmida (NP 84, 1965).
pH	Determinação efectuada por potenciometria com eléctrodo de vidro, numa suspensão de terra em água destilada na razão de $1/2.5$ (Baize, 2000).
Condutividade	Determinação efectuada com um condutivímetro, numa suspensão de terra em água destilada, na razão de $1/2.5$ (Baize, 2000).
Carbono orgânico	Método Walkley-Black (Walkley e Black, 1934).
Capacidade de troca catiónica	Determinação pelo método de Chapman a pH 7 com $\text{NH}_4\text{OAc}$ 1M (Ross e Ketterings, 2011).
Azoto amoniacal	Extracção com $\text{KCl}$ 1N, na razão L/S igual a 2,5. Destilação do extracto, titulação do destilado com $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,02N (Haigh e Dyckhoff, 1996). Extracção com $\text{KCl}$ 1N, na razão L/S igual a 2,5 (Haigh e Dyckhoff, 1996).
Nitratos, nitritos	Redução dos nitratos a nitritos, por contacto do extracto filtrado com pó de zinco (Palintest Ltd). Os nitritos são determinados por espectrofotometria de absorção molecular, através da formação de um complexo corado vermelho-púrpura, pela combinação do ácido sulfanílico diazotado com NED (Jenkins <i>et al.</i> , 1996).
Azoto Kjeldahl	Método Kjeldahl: Mineralização com $\text{H}_2\text{SO}_4$ , destilação e titulação do destilado com $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,02N (Haigh e Dyckhoff, 1996; Watts e Halliwell, 1996; Baize, 2000).
Fosfatos extraíveis	Extracção com $\text{NaHCO}_3$ 0,5M, na razão L/S igual a 200 (Olsen <i>et al.</i> , 1954). Determinação dos fosfatos no extracto filtrado, por espectrofotometria de absorção molecular, através da formação de um complexo corado com uma solução de molibdato de amónio, na presença de ácido ascórbico e de tartarato de potássio e antimónio (Watanabe e Olsen, 1965).
Fósforo total	Digestão a quente com $\text{HNO}_3$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Determinação dos fosfatos no digerido (Watts e Halliwell, 1996).

**Quadro 6.3.** Métodos analíticos realizados às amostras do perfil superior e inferior de solo (continuação).

Parâmetro	Metodologia analítica
Zn <sup>1, 2, 3</sup> Cu <sup>1, 2, 3</sup> Na <sup>1</sup> , K <sup>1</sup> , Ca <sup>1</sup> , Mg <sup>1</sup> , Pb <sup>1</sup> , Cd <sup>1</sup> , Cr <sup>1</sup> , Ni <sup>1</sup>	<sup>1</sup> Água-régia: Digestão com água-régia de acordo com a Norma ISO 11466 (1995). Determinação dos metais, no digerido, por espectrofotometria de absorção atômica. <sup>2</sup> Extracção com 0,01 M CaCl <sub>2</sub> , numa suspensão de terra em solução na razão de 1/10, 2h de agitação (Pueyo <i>et al.</i> , 2004). <sup>3</sup> Extracção com 0,05 M EDTA, numa suspensão de terra em solução na razão de 1/20, 24h de agitação (Iqbal <i>et al.</i> , 2013). Determinação dos metais, nos extractos, por espectrofotometria de absorção atômica.
Respiração do solo	Medição da respiração do solo, pelo método respirométrico (Sistema OxiTop®) (ISO 16072, 2002)
Ensaio de Ecotoxicidade	Para o ensaio de ecotoxicidade foram obtidos extractos aquosos das amostras de solos de acordo com a norma EN 12457-4 (2002). Para uma razão de 10 L/kg, as amostras foram agitadas a 150 rpm durante 24 horas a 20°C. Após este período, deixou-se decantar e o sobrenadante foi filtrado sendo a fase aquosa testada para a toxicidade aguda utilizando o Sistema Microtox®. Este sistema é um bioanalizador que utiliza bactérias luminescentes <i>Vibrio fischeri</i> NRRL B-11177 como organismo-teste. (DeVetter <i>et al.</i> , 2008).
Germes totais a 22°C	Sementeira por incorporação de determinada quantidade da suspensão-mãe e das respectivas diluições decimais, em meio de cultura apropriado (meio Plate Count Agar, Becton, Dickinson and Company). Incubação das placas semeadas, durante 68 ± 4 h à temperatura de 22 ± 2 °C, em aerobiose. Cálculo a partir do número de colónias desenvolvidas nas placas seleccionadas. (ISO 6222, 1999)

### 6.3 Metodologias Aplicadas na Caracterização da Biomassa

A caracterização do *Arundo donax* é dividida em parâmetros morfológicos e parâmetros físico-químicos. Os parâmetros morfológicos estão descritos no quadro 6.4 e os parâmetros físico-químicos, descritos no quadro 6.5. Não estão incluídas nos dois quadros, as fracções de manta morta (folhas secas) e de biomassa não *Arundo* (ervas daninhas). Nestas fracções será determinada a produtividade e serão realizadas todas as análises indicadas no quadro 6.5.

**Quadro 6.4.** Parâmetros morfológicos avaliados por estrutura da planta e respectiva metodologia.

Parâmetro	Estruturas do <i>Arundo donax</i>				Metodologia
	Caules	Folhas	Raízes	Rizomas	
Altura/ comprimento	•		•		Medição com fita-métrica
Área Foliar		•			Determinação por leitura óptica (Li-3100C Area Meter, LI-COR Biosciences)
Número	•	•			Contagem
Número de nós	•				Contagem
Distância entre nós	•				Medição com fita-métrica
Diâmetro	•				Medição com paquímetro
Peso	•	•	•	•	Determinação por pesagem

**Quadro 6.5.** Parâmetros físico-químicos avaliados por estrutura da planta e respectiva metodologia.

Parâmetro	Estruturas do <i>Arundo donax</i>				Metodologia
	C	F	Rz	Ra	
Humidade	•	•	•	•	Perda de peso após secagem a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ (2h), repetida até peso constante, expressa em relação à amostra húmida (AOAC, 1990).
Cinzas	•	•	•	•	Resíduo mineral obtido após incineração a $550 \pm 50^\circ\text{C}$ (3h) (AOAC, 1990).
Azoto total	•	•	•	•	Método Kjeldahl: Mineralização com $\text{H}_2\text{SO}_4$ , destilação e titulação do destilado com $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,02N (Watts e Halliwell, 1996).
Fósforo total	•	•	•	•	Digestão a quente com $\text{HNO}_3$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$ (Watts e Halliwell, 1996). Determinação dos fosfatos no digerido, por espectrofotometria de absorção molecular, através da formação de um complexo corado com uma solução de molibdato de amónio, na presença de ácido ascórbico e de tartarato de potássio e antimónio (Watanabe e Olsen, 1965).
Carbono orgânico total	•	•	•	•	Determinação por analisador de carbono orgânico total (ELEMENTAR, Vario TOC Select), que se baseia na combustão e análise do $\text{CO}_2$ produzido.
Zn, Cu, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Pb, Cr, Ni, Cd	•	•	•	•	Mineralização das amostras por via seca (incineração em mufla a $550 \pm 50^\circ\text{C}$ ) e dissolução das cinzas com ácido nítrico (Vandecasteele e Block, 1993). Determinação dos metais, nos extractos, por espectrofotometria de absorção atómica.
Fibra bruta	•				Método de Van Soest: Extração sequencial de hemiceluloses, celulose e lenhina, utilizando o detergente neutro, ácido e $\text{H}_2\text{SO}_4$ 72% (Adrian <i>et al.</i> , 2000)
C – Caules    F – Folhas    Rz – Raízes    Ra – Rizomas					

#### **6.4 Tratamento Estatístico dos Resultados**

Todos os resultados obtidos serão tratados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) factor duplo e sempre que se encontrarem diferenças estatisticamente significativas, estas serão apuradas com ANOVA factor único e com teste T.

#### **6.5 Avaliação do Impacte Decorrente da Reutilização de Águas Residuais Contendo Zinco ou Cobre na Produção de *Arundo donax***

Na perspectiva de constituir um real contributo para um desenvolvimento equilibrado e sustentado, este trabalho não pode apresentar apenas uma dimensão técnica. Entende-se que o seu estudo deve integrar, também, a componente ambiental, no sentido da avaliação dos possíveis impactes decorrentes desta reutilização, com base no trabalho experimental desenvolvido.

O principal objectivo de um capítulo final será, portanto, a avaliação do processo de fitorremediação estudado, em termos ambientais. Nesse estudo foi desenvolvido um modelo de avaliação, com base nos trabalhos de Biewinga e van der Bijl (1996) e Fernando *et al.* (2010). Foram estudados diversos critérios, entre os quais, o uso de recursos (energéticos, de minerais, de solo e hídricos), emissão de gases e efeitos na qualidade do solo e recursos hídricos e diversidade biológica e da paisagem.

# **CAPÍTULO 7**

---

## **RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO**

## **7 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO**

### **7.1 Caracterização Química das Águas Residuais de Suinicultura e da água da torneira**

As águas residuais de suinicultura utilizadas no ensaio foram recolhidas no segundo tanque de retenção de uma exploração agropecuária localizada em Salvaterra de Magos. O armazenamento foi efectuado em bidões de plástico de 50 litros, a 4 °C de modo a que a sua composição não sofresse alterações significativas ao longo do estudo, sendo esta água residual recolhida de 3 em 3 meses na exploração.

As águas residuais de suinicultura foram diluídas com água da rede de abastecimento público, colhida no *Campus* da FCT/UNL, na razão de 1:50, de modo a mimetizar uma água residual obtida à saída da estação de tratamento de águas residuais agropecuárias. A caracterização físico-química da água residual diluída foi efectuada trimestralmente e a caracterização físico-química da água da rede de abastecimento público foi realizada semestralmente. O quadro 7.1 resume os resultados obtidos nestas caracterizações. Encontram-se também no quadro 7.1 os valores máximos admissíveis e os valores máximos recomendados definidos pelo anexo XVI do Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto. O controlo da qualidade da água da torneira e da água residual de suinicultura foi efectuado por este anexo porque é aquele que traduz a qualidade das águas destinadas à rega.

**Quadro 7.1.** Caracterização físico-química média da água da torneira e das águas residuais de suinicultura utilizadas no ensaio de fitoremediação e respectiva comparação com o anexo XVI do Decreto-Lei n.º 236/98.

Parâmetro	Expressão de resultados	Água residual de suinicultura	Água da torneira	VMR (anexo XVI)	VMA (anexo XVI)
Pb	mg.L <sup>-1</sup>	< 0,10	< 0,10	5,0	20
Ni	mg.L <sup>-1</sup>	< 0,063	< 0,063	0,5	2,0
Cd	mg.L <sup>-1</sup>	< 0,032	< 0,032	0,01	0,05
Cr	mg.L <sup>-1</sup>	< 0,05	< 0,05	0,10	20
Zn	mg.L <sup>-1</sup>	0,10 ± 0,04	0,274 ± 0,005	2,0	10,0
Cu	mg.L <sup>-1</sup>	0,088 ± 0,027	0,131 ± 0,039	0,20	5,0
Fe	mg.L <sup>-1</sup>	0,052 ± 0,002	0,055 ± 0,013	5,0	-
Mn	mg.L <sup>-1</sup>	< 0,029	< 0,029	0,20	10
Al	mg.L <sup>-1</sup>	< 0,34	< 0,34	5,0	20
Ca	mg.L <sup>-1</sup>	38,5 ± 0,4	44 ± 14	-	-
Mg	mg.L <sup>-1</sup>	6,59 ± 0,13	7,1 ± 1,4	-	-
K	mg.L <sup>-1</sup>	37,3 ± 3,7	17,8 ± 7,2	-	-
Na	mg.L <sup>-1</sup>	49,4 ± 8,6	44 ± 13	-	-
SST	mg.L <sup>-1</sup>	32 ± 6	0	60	-
Sólidos totais	mg.L <sup>-1</sup>	464 ± 8	-	-	-
Condutividade	mS.cm <sup>-1</sup>	0,53 ± 0,04	0,42 ± 0,02	-	-
pH	Escala de Sorensen	6,9 ± 0,1	6,1 ± 0,2	6,5-8,4	4,5-9,0
Oxidabilidade	mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	12 ± 5	0,23 ± 0,08	-	-
N amoniacal	mg N.L <sup>-1</sup>	[3,3 – 27,7]	< 0,14	-	-
Cloretos	mg Cl <sup>-</sup> .L <sup>-1</sup>	99 ± 6	81,2 ± 2,3	70	-
Nitritos	mg N.L <sup>-1</sup>	0,014 ± 0,008	0,030 ± 0,003	-	-
Nitratos	mg N.L <sup>-1</sup>	5,4 ± 3,5	5,5 ± 0,08	11,1	-
Fosfatos	mg P.L <sup>-1</sup>	0,62 ± 0,25	0,042 ± 0,002	-	-
CBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	6 ± 2	-	-	-
Ensaio de toxicidade	-	Não tóxico	Não tóxico	-	-

Observa-se no quadro 7.1 que, a água residual diluída apresenta um teor elevado em cloretos, encontrando-se acima do VMR previsto no anexo XVI. Todavia, aquele anexo não apresenta VMA para o parâmetro em causa, significando que não está impedida a sua utilização na rega. Ainda assim, deverá proceder-se à monitorização daquele parâmetro com a periodicidade definida no anexo XVII.

A título meramente informativo, também se avaliou a qualidade da água da torneira através do Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, obtendo-se, para os parâmetros determinados, valores inferiores aos parametrizados. Relativamente às águas residuais de suinicultura, também se efectuou a comparação com o anexo XVIII - Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais, verificando-se que apenas o azoto amoniacal pode apresentar um valor



potencialmente elevado devido à variabilidade registada nas diversas determinações efectuadas. Pontualmente, em algumas recolhas, o valor de azoto amoniacal da água residual diluída ultrapassava o valor limite de emissão para águas residuais.

Uma vez que um dos objectivos deste trabalho foi o de avaliar a capacidade do *Arundo donax* para fitoremediar águas residuais contaminadas com zinco ou cobre, adicionaram-se esses metais à água residual, nas concentrações já definidas na metodologia (capítulo 6). Para avaliar se estas águas contaminadas apresentavam toxicidade efectuou-se o ensaio de toxicidade às mesmas. A água residual contendo 10 mg.L<sup>-1</sup> de Zinco (ARZnI) apresentou pelo ensaio com o Microtox® um EC<sub>50</sub> aos 30 minutos de 8,41 %, ou seja 12 UT (Unidades de toxicidade) e a ARZnII um EC<sub>50</sub> aos 30 minutos de 2,33 %, ou seja 43 UT. Em relação às águas residuais contaminadas com cobre, ambas (ARCuI e ARCuII) apresentaram aos 30 minutos um EC<sub>50</sub> de 100 %, ou seja 1UT. Em termos de ecotoxicidade, os lixiviados podem ser classificados em não tóxicos (UT<2), de baixa toxicidade (UT 2-4), ligeiramente tóxicos (UT 4-8), tóxicos (UT 8-16) e muito tóxicos (UT > 16) (De Vatter et al., 2008). Portanto, de acordo com esta classificação, a ARZnI pode ser classificada como *tóxica* e a ARZnII como *muito tóxica*, mas as ARCuI e ARCuII, são *não tóxicas*.

Na metodologia também ficou definida a irrigação dos ensaios com águas residuais contaminadas. Assim, interessará quantificar a massa de zinco e de cobre que, anualmente, foi adicionada a cada ensaio, de modo a ser possível contabilizar a quantidade extraída pelo *Arundo*. O quadro 7.2 resume os resultados de zinco e de cobre adicionados, por ano, a cada ensaio.

**Quadro 7.2.** Volume de água residual utilizada na irrigação de cada ensaio e respectiva massa de zinco e de cobre adicionada por regime de irrigação. Valores anuais.

	Irrigação (mm)	Volume de água (L)	Massa de Zn/Cu (mg)
ARZnI	950	58,5	585
	475	29,3	293
	238	14,7	147
ARZnII	950	58,5	1170
	475	29,3	585
	238	14,7	293
ARCuI	950	58,5	58,5
	475	29,3	29,3
	238	14,7	14,7
ARCuII	950	58,5	117
	475	29,3	58,5
	238	14,7	29,3

## 7.2 Caracterização da Biomassa

Os rizomas de *Arundo* foram plantados (de acordo com a metodologia descrita no capítulo 6) em Abril de 2012 e a primeira colheita (correspondente ao primeiro ciclo vegetativo) foi efectuada em Janeiro de 2013, colhendo-se a parte aérea da planta. A segunda colheita foi efectuada em Janeiro de 2014, colhendo-se, para além da parte aérea, as raízes e os rizomas.

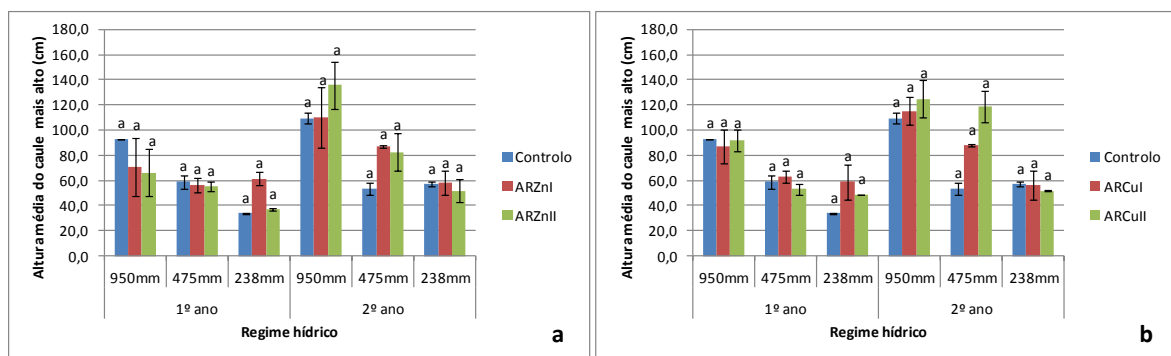
A colheita foi realizada separando-se a parte aérea do sistema radicular das plantas o mais próximo possível da interface solo-atmosfera. Imediatamente após a colheita, a parte aérea das plantas foi levada para o laboratório, onde se separaram os caules das folhas e se efectuou a determinação dos parâmetros morfológicos, a determinação da massa húmida e a secagem em estufa a 40 °C durante 48h numa estufa de vácuo. No segundo ciclo vegetativo, para além da parte aérea da planta, também se colheu a raiz e o rizoma. A determinação dos parâmetros morfológicos também foi realizada para estas estruturas, bem como a determinação da massa húmida e a secagem em estufa. A partir da biomassa seca, foram realizadas as determinações físico-químicas definidas, de acordo com a metodologia descrita no quadro 6.5.

### 7.2.1 *Parâmetros Morfológicos*

#### 7.2.1.1 *Parâmetros morfológicos dos caules*

Os parâmetros morfológicos analisados permitiram comparar as características de crescimento de cada estrutura do *Arundo* quando sujeito a diferentes regimes de irrigação, tendo sido avaliados e comparados os parâmetros morfológicos dos caules, das folhas e das raízes. Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) factor duplo e sempre que se encontravam diferenças estatisticamente significativas, estas eram apuradas com ANOVA factor único e com teste T.

As figuras 7.1 a 7.5 comparam, respectivamente, a altura média, o diâmetro basal médio, o número médio de nódulos, a distância média entre nódulos e o número de caules verificado para cada planta, em cada regime de irrigação e em cada ciclo vegetativo. Todos os cálculos foram realizados tendo em consideração o caule mais alto em cada planta, com excepção para o parâmetro *número de caules*, cuja avaliação foi realizada por vaso.

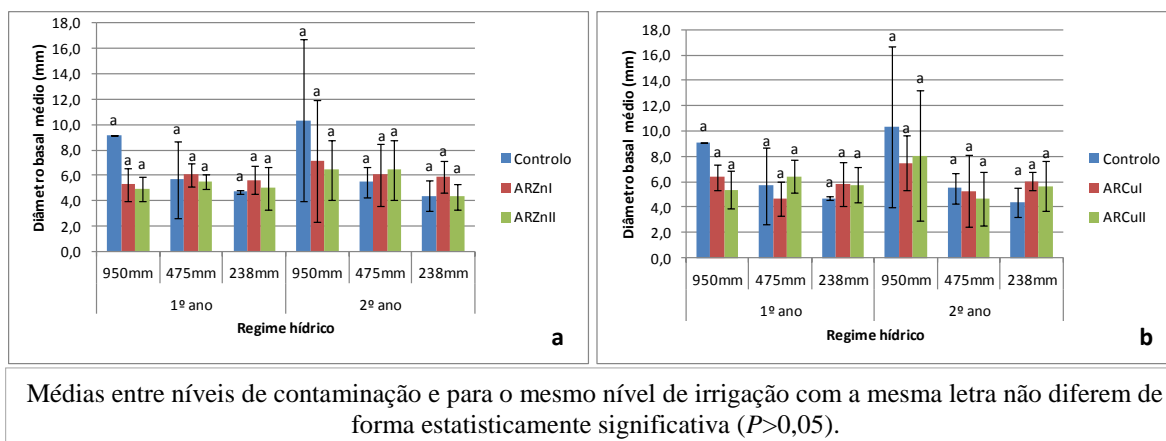


Médias entre níveis de contaminação e para o mesmo nível de irrigação com a mesma letra não diferem de forma estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ).

**Figura 7.1.** Altura média do caule mais alto nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.

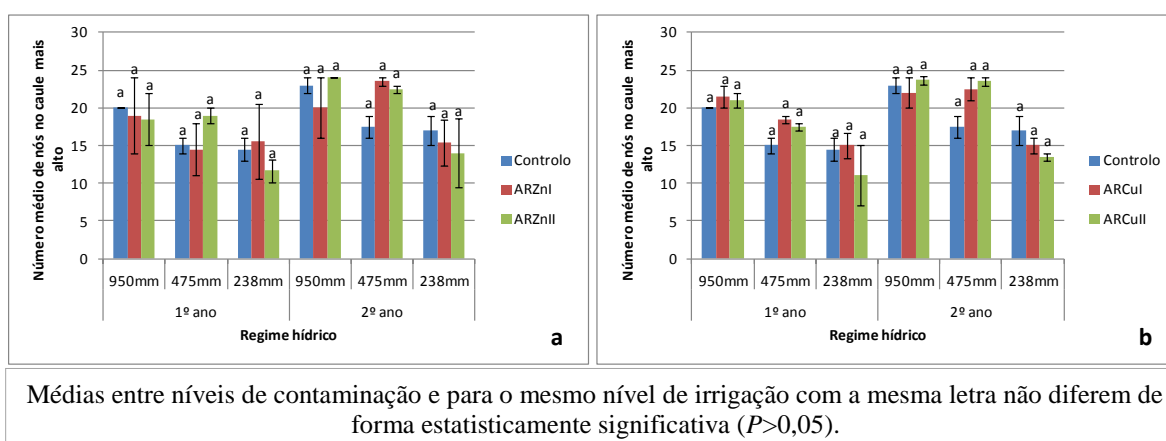
Com base nos resultados obtidos, verifica-se que a variação do regime hídrico afectou a altura média dos caules no primeiro ciclo vegetativo ( $P = 0,012$  e  $P = 0,000$  para Zn e Cu, respectivamente) e no segundo ciclo vegetativo ( $P = 0,0004$  e  $P = 0,000$  para Zn e Cu, respectivamente), sendo esta variação directamente proporcional, ou seja, quanto mais água está disponível para o *Arundo*, maior é a altura atingida pelo caule. Esta variação na altura dos caules em função do regime hídrico demonstra que a disponibilidade de água é um factor limitante ao crescimento das plantas tal como verificado por Kirkham (2005). Esta variação na altura dos caules também pode estar relacionada com a quantidade de nutrientes que a planta conseguiu absorver, uma vez que quanto mais água for utilizada pela planta mais nutrientes serão absorvidos e maior será a produtividade da planta. Cosentino *et al.* (2014) também encontraram variações directamente proporcionais entre a altura dos caules e o regime hídrico aplicado, bem com variações entre a altura dos caules e a fertilização com azoto.

Do ponto de vista da contaminação, não existem variações estatisticamente significativas entre as contaminações de zinco ( $P = 0,47$ ) nem entre as contaminações de cobre ( $P = 0,28$ ) nos diferentes regimes hídricos, indicando que os níveis de contaminação não parecem influenciar a altura atingida pelos caules, quando comparados com o controlo. Resultados idênticos foram obtidos por Papazoglou (2007) ao estudar a tolerância do *Arundo* ao cádmio e ao níquel. No que respeita à comparação entre os dois ciclos vegetativos, verifica-se um aumento na altura média dos caules entre o primeiro e o segundo ciclo. Este aumento da altura dos caules, do primeiro para o segundo ciclo vegetativo, é justificado pela prioridade que a planta dá às estruturas de estabelecimento que irão garantir a sua continuidade, nomeadamente o rizoma e as raízes.

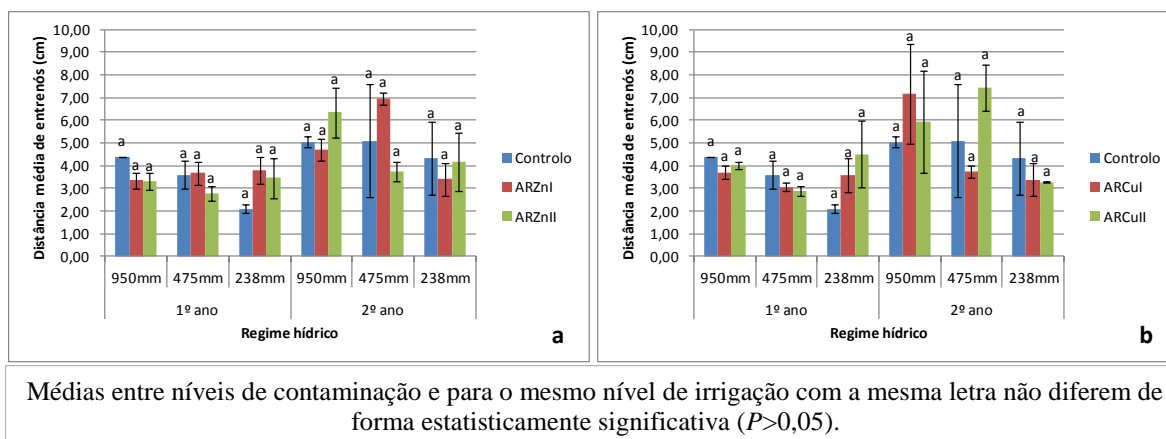


**Figura 7.2.** Diâmetro basal médio dos caules nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.

Pela análise da figura 7.2, verifica-se que o diâmetro basal médio obtido para os ensaios contaminados com zinco e para os ensaios contaminados com cobre não evidencia diferenças estatisticamente significativas entre regimes hídricos ( $P = 0,72$  e  $P = 0,19$ , respectivamente) nem entre as diferentes contaminações ( $P = 0,47$  e  $P = 0,87$ , respectivamente) ou ciclos vegetativos, tendo-se mantido praticamente idêntico em todos os ensaios, significando que nem a variação do regime hídrico nem as diferentes contaminações em estudo afectam o diâmetro dos caules. Papazoglou *et al.* (2005) também não encontrou diferenças estatisticamente significativas no diâmetro dos caules de *Arundo* quando expostos a concentrações crescentes de cádmio e níquel. Também não foi encontrada correlação entre este parâmetro e a altura dos caules.



**Figura 7.3.** Número médio de nós para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.

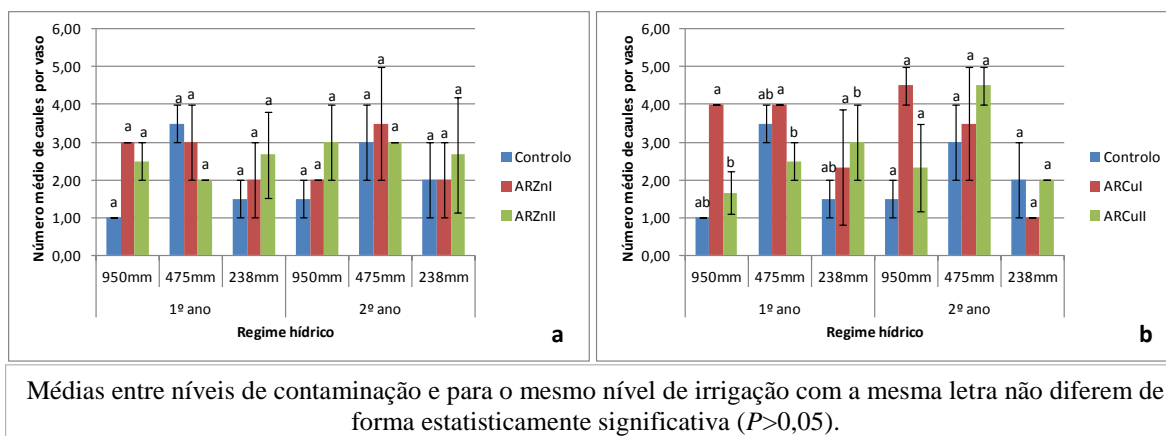


**Figura 7.4.** Distância média de entrenós para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.

O número médio de nós (figura 7.3) apresenta, para o cobre, variações estatisticamente significativas entre os regimes hídricos aplicados ( $P = 0,001$ ), sendo essa variação directamente proporcional, ou seja, o número médio de nós aumentou com o aumento do regime hídrico. Para os diferentes níveis de contaminação aplicados, não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas.

Para a distância média de entrenós (figura 7.4) não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre regimes hídricos ou entre níveis de contaminação quer nos ensaios com zinco quer com cobre. Todavia, verificaram-se diferenças estatisticamente significativas ( $P = 0,03$ ) na interação entre o regime hídrico e os níveis de contaminação com zinco para a distância média de entrenós. De acordo com Barker e Pilbeam (2007), as variações da distância de entrenós devem-se, para a maioria das plantas, à disponibilidade de potássio e de boro, onde deficiências destes dois nutrientes conduzem à diminuição da respectiva distância.

Apesar de ainda não ser totalmente compreendido, Yamaji e Ma (2014) identificam os nós como complexos centros de distribuição que ligam as folhas, os rebentos, a panícula e as raízes ao caule e distribuem por todas as estruturas os elementos essenciais que são absorvidos pelas raízes. Também sugerem várias aproximações ao modo de distribuição dos elementos minerais por todas as estruturas da planta. Assim, a variação do número de nós com o regime hídrico poderá estar relacionada com as necessidades de nutrientes das plantas, uma vez que estes são maioritariamente fornecidos através da irrigação com as águas residuais.



**Figura 7.5.** Número médio de caules por vaso para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.

Os ensaios irrigados com águas residuais contaminadas com zinco ou com cobre apresentaram, para a maior parte dos casos, um número médio de caules superior ao controlo, principalmente no regime hídrico mais elevado. Essa diferença não foi, no caso do zinco, suficiente para ser estatisticamente significativa, nos dois ciclos vegetativos. Todavia, no caso do cobre, no primeiro ciclo vegetativo, existiram diferenças estatisticamente significativas entre os níveis de contaminação e o controlo ( $P = 0,014$ ) mas no segundo ciclo vegetativo não se verificaram diferenças estatisticamente significativas entre regimes hídricos nem entre ciclos vegetativos. Esta semelhança entre diferentes regimes hídricos e entre contaminações é justificada pelos resultados apresentados por Spencer e Ksander (2006), que associam o aumento do número de caules por rizoma ao aumento da temperatura do ar. Como todos os ensaios decorreram nas mesmas condições climáticas, não se verificaram diferenças no número de caules entre os diferentes ensaios.

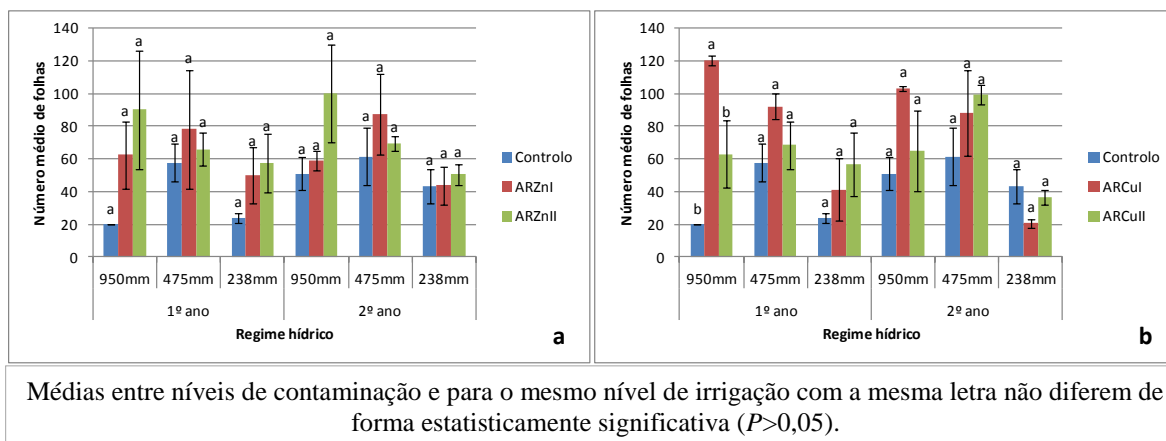
Todos os ensaios, incluindo os controlos, apresentam uma altura de caule e um diâmetro basal reduzidos, em comparação com os mesmos parâmetros verificados por Angelini *et al.* (2005), Mantineo *et al.* (2009) ou Cosentino *et al.* (2014) em ensaios de campo. Esta diferença deve-se provavelmente às limitações de crescimento do rizoma e das raízes, impostas pelas paredes dos vasos. Este constrangimento provocado pelos vasos já tinha sido observado por Papazoglou *et al.* (2005).

#### 7.2.1.2 Parâmetros biométricos das folhas

À semelhança dos caules, também foram avaliados os parâmetros biométricos das folhas, nomeadamente o número médio de folhas e o índice de área foliar (IAF), por nível de contaminação e regime de irrigação. O Índice de área foliar está directamente relacionado com a transpiração das plantas. Kirkham (2005) apresenta para algumas plantas uma proporção de 50%

entre a transpiração e a evapotranspiração total quando o IAF é igual a 2 e essa proporção passa a 95% quando o IAF é igual a 4.

Os resultados destes parâmetros biométricos encontram-se nas figuras 7.6 e 7.7, respectivamente.

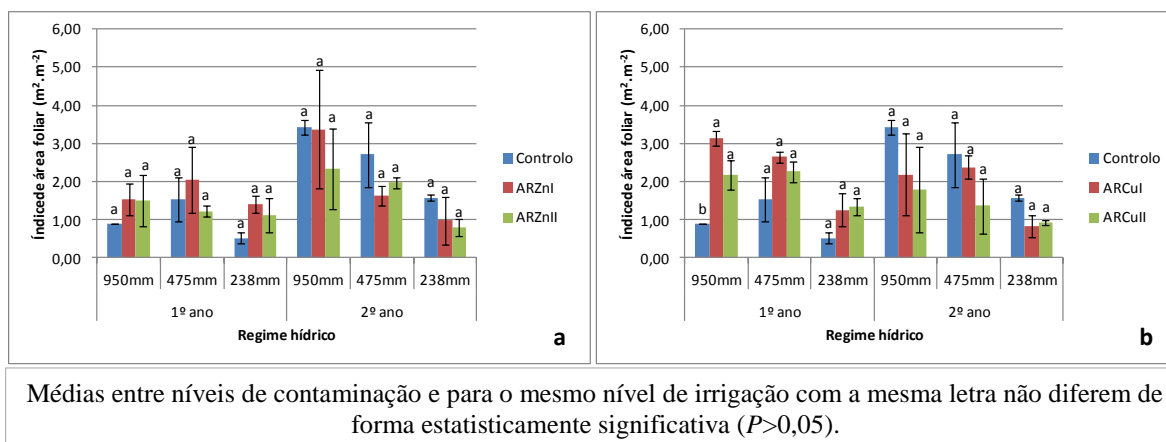


**Figura 7.6.** Número médio de folhas para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.

Os resultados obtidos relativos ao número de folhas (figura 7.6) evidenciam, genericamente, uma produção mais acentuada nos ensaios irrigados com águas residual contaminada em comparação com o controlo, mas as diferenças estatísticas só se apuraram no ensaio com cobre e no regime hídrico mais elevado ( $P = 0,019$ ), não existindo, para os restantes ensaios, diferenças estatisticamente significativas ( $P > 0,05$ ). Esta diferença entre os ensaios contaminados com cobre e o controlo deve-se provavelmente à maior disponibilidade de cobre e ao papel que este representa na fotossíntese (Kabata-Pendias, 2011), mais precisamente na actividade enzimática citocromo-oxidase, fenol-oxidase, ácido ascórbico-oxidase e amino-oxidase, produzindo oxigénio molecular (Wild, 1992). Também se verificaram, para aquele metal, diferenças estatisticamente significativas entre os regimes hídricos nos dois ciclos vegetativos ( $P = 0,008$  e  $P = 0,002$ , respectivamente), indicando que o regime hídrico afecta directamente a produção de folhas, ou seja, o número de folhas aumentou com o aumento do regime hídrico aplicado. Este aumento da produção de folhas pode dever-se ao incremento de nutrientes presentes na água residual e indica que nem a contaminação com zinco nem a contaminação com cobre diminuem, nas concentrações aplicadas, a produção de folhas.

Ainda relativamente a este parâmetro, quando se comparam os dois ciclos vegetativos, não se encontraram diferenças estatisticamente significativas ( $P > 0,05$ ) para os ensaios contaminados com zinco nem para os ensaios contaminados com cobre, apesar da senescência das folhas

verificada no primeiro ciclo vegetativo. A importância das folhas será discutida na avaliação do IAF.



**Figura 7.7.** Índice de área foliar para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.

O regime hídrico também condicionou positivamente os resultados relativos ao IAF (figura 7.7), excepto para o zinco no primeiro ciclo vegetativo ( $P = 0,40$ ). Para os restantes ensaios e sobretudo no segundo ciclo vegetativo, é particularmente evidente a razão directa entre este parâmetro e o regime hídrico aplicado, sendo estatisticamente significativas essas diferenças ( $P = 0,031$  para o zinco no segundo ciclo;  $P = 0,0012$  e  $P = 0,001$  para o cobre no primeiro e segundo ciclos, respectivamente). Resultados idênticos foram obtidos por Consetino *et al.* (2014), que verificaram um aumento do IAF com o aumento da irrigação mas que se atenuaram após a senescência das folhas. Este resultado poderá ajudar a explicar as diferenças entre os IAF obtidos para o primeiro e segundo ciclo vegetativo, uma vez que também correu a senescência das folhas no primeiro ciclo vegetativo.

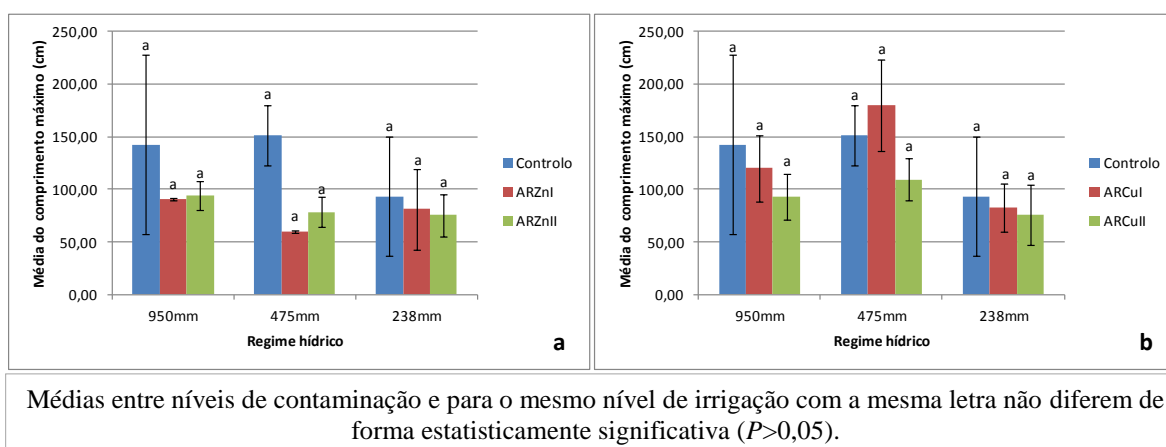
Também não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre os níveis de contaminação aplicados para os ensaios contaminados com zinco nem para os ensaios contaminados com cobre ( $P > 0,05$ ), excepto para o ensaio de cobre no primeiro ciclo vegetativo e regime hídrico mais elevado, onde as diferenças entre as contaminações e o controlo são estatisticamente diferentes ( $P = 0,004$ ). Efectivamente, quando comparado com o controlo, o efeito das águas residuais enriquecidas com cobre potenciou o IAF, que pode ser explicado pelo papel que o cobre tem no processo fotossintético e que foi abordado na discussão do número de folhas.

Não se encontraram diferenças estatisticamente significativas entre os dois ciclos vegetativos ( $P > 0,05$ ), indicando que as plantas ao manterem o IAF mantiveram a mesma capacidade de produção fotossintética.



### 7.2.1.3 Parâmetros morfológicos das raízes

Após o segundo ciclo vegetativo e imediatamente a seguir à colheita da parte aérea, extraíram-se as raízes. A maior parte das raízes produzidas não ultrapassaram o comprimento do vaso mas as raízes mais finas desenvolveram-se muito para lá desse limite mas sempre contidas no volume de solo disponível, pelo que estas foram cuidadosamente desembaraçadas e medido o comprimento máximo para cada ensaio. Segundo Withington *et al.* (2006), as plantas desenvolvem maioritariamente raízes longas e finas por consumirem menos recursos a produzir e são o equivalente subterrâneo às folhas finas. Os resultados para esse parâmetro encontram-se na figura 7.8.



**Figura 7.8.** Média do comprimento máximo das raízes para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b).

As médias dos comprimentos máximos das raízes obtidas nos dois ciclos vegetativos são idênticas para todos os ensaios, não existindo diferenças estatisticamente significativas entre os regimes hídricos ( $P = 0,86$  e  $P = 0,27$  para o zinco e para o cobre, respectivamente) nem diferenças estatisticamente significativas entre níveis de contaminação ( $P = 0,28$  e  $P = 0,52$  para o zinco e para o cobre, respectivamente) nos ensaios com zinco ou com cobre, sugerindo que nem os diferentes regimes hídricos nem os níveis de contaminação estudados afectam o desenvolvimento das raízes. O comprimento das raízes pode ter sido condicionado pelo volume do vaso uma vez que Cosentino *et al.* (2014) encontraram, em ensaios de campo, comprimentos de raízes que variaram entre 160-180 cm para regimes de irrigação elevados e intermédios, e comprimentos entre 140-160 cm para regimes hídricos reduzidos, indicando que em condições de *stress* hídrico o *Arundo* apresenta menores crescimentos para as raízes. Estes resultados também estão de acordo com

Monti e Zatta (2009) que apresentam o desenvolvimento radicular como sendo independente do desenvolvimento aéreo e a produtividade radicular não é afectada em regimes hídricos reduzidos.

### 7.2.2 Produtividade

Os resultados da produtividade do *Arundo* obtidos no presente trabalho encontram-se descritos nos quadros 7.4 e 7.5, estando ordenados por estrutura da planta, regime hídrico e contaminação, em cada ciclo vegetativo. Incluído nos quadros 7.4 e 7.5 encontra-se o somatório da parte aérea da planta (caules, folhas e manta morta) e o somatório do sistema radicular (rizomas e raízes) para cada nível de contaminação, regime hídrico e ciclo vegetativo.

**Quadro 7.3.** Produtividade do *Arundo* por estrutura da planta, regime hídrico e nível de contaminação com zinco, em cada ciclo vegetativo em g.m<sup>-2</sup>.

Estrutura da planta	Regime hídrico	1º Ciclo vegetativo			2º Ciclo vegetativo		
		Controlo	AR ZnI	ARZnII	Controlo	AR ZnI	ARZnII
Caules	950mm	157 ± 2	95,1 ± 30,6	58,8 ± 34,9	359 ± 77	285 ± 225	356 ± 36
	475mm	75,9 ± 10,0	117 ± 26	49,9 ± 12,3	140 ± 1	149 ± 1	141 ± 32
	238mm	24,1 ± 5,0	60,1 ± 2,7	84,3 ± 34,6	63,2 ± 16,3	52,8 ± 4,9	51,4 ± 27,1
Folhas	950mm	141 ± 11	163 ± 55	187 ± 79	416 ± 26	300 ± 166	387 ± 74
	475mm	172 ± 60	216 ± 87	165 ± 8	258 ± 69	212 ± 4	281 ± 5
	238mm	42,9 ± 5,9	154 ± 11	149 ± 49	140 ± 10	123 ± 68	144 ± 41
Manta morta	950mm	29,2 ± 11,4	313 ± 139	122 ± 33	-	-	-
	475mm	18,4 ± 2,4	209 ± 40	158 ± 60	-	-	-
	238mm	19,5 ± 1,4	49,4 ± 1,4	167 ± 88	-	-	-
Biomassa não <i>Arundo</i>	950mm	5,16 ± 2,58	-	0,03 ± 0,00	-	-	-
	475mm	7,64 ± 6,71	0,36 ± 0,19	2,88 ± 2,83	3,36 ± 3,12	9,27 ± 9,27	-
	238mm	12,7 ± 11,9	7,69 ± 6,64	3,36 ± 3,32	5,30 ± 4,85	20,8 ± 19,6	-
Biomassa aérea	950mm	327 ± 22	571 ± 225	368 ± 80	775 ± 103	585 ± 391	743 ± 110
	475mm	266 ± 73	542 ± 74	372 ± 81	398 ± 68	361 ± 3	422 ± 38
	238mm	86,5 ± 9,5	263 ± 12	351 ± 158	203 ± 27	128 ± 3	196 ± 61
Raízes	950mm	-	-	-	724 ± 58	540 ± 201	1230 ± 356
	475mm	-	-	-	647 ± 278	347 ± 47	674 ± 91
	238mm	-	-	-	249 ± 155	217 ± 140	426 ± 81
Rizomas	950mm	-	-	-	6367 ± 832	5271 ± 631	5635 ± 1092
	475mm	-	-	-	2129 ± 660	1765 ± 183	1456 ± 148
	238mm	-	-	-	1214 ± 41	1065 ± 293	1977 ± 1747
Sistema radicular	950mm	-	-	-	7091 ± 774	5810 ± 430	6865 ± 1438
	475mm	-	-	-	2776 ± 938	2112 ± 136	2130 ± 238
	238mm	-	-	-	1463 ± 115	1281 ± 347	2403 ± 1818

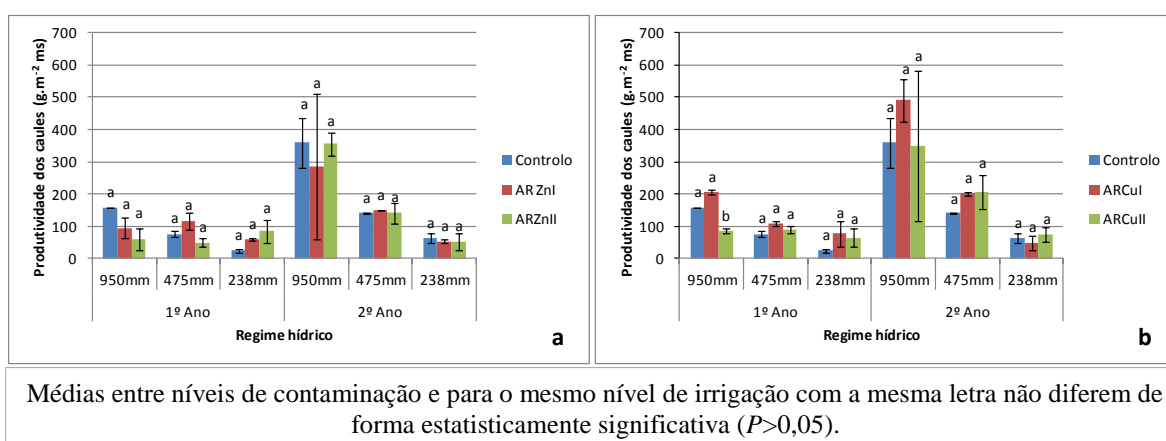
**Quadro 7.4.** Produtividade do *Arundo* por estrutura da planta, regime hídrico e nível de contaminação com cobre, em cada ciclo vegetativo em g.m<sup>-2</sup>.

Estrutura da planta	Regime hídrico	1º Ciclo vegetativo			2º Ciclo vegetativo		
		Controlo	AR CuI	ARCuII	Controlo	AR CuI	ARCuII
Caules	950mm	157 ± 2	205 ± 7	84,8 ± 7,4	359 ± 77	491 ± 65	348 ± 232
	475mm	75,9 ± 10,0	109 ± 9	89,6 ± 10,2	140 ± 1	202 ± 6	207 ± 52
	238mm	24,1 ± 5,0	76,5 ± 39,1	64,0 ± 27,5	63,2 ± 16,3	48,4 ± 23,5	74,9 ± 23,0
Folhas	950mm	141 ± 11	314 ± 4	217 ± 56	416 ± 26	570 ± 24	352 ± 129
	475mm	172 ± 60	284 ± 14	236 ± 8	258 ± 69	306 ± 26	424 ± 142
	238mm	42,9 ± 5,9	124 ± 69	147 ± 32	140 ± 10	97,6 ± 33,9	129 ± 19
Manta morta	950mm	29,2 ± 11,4	70,5 ± 24,0	225 ± 136	-	-	-
	475mm	18,4 ± 2,4	112 ± 14	192 ± 119	-	-	-
	238mm	19,5 ± 1,4	184 ± 147	126 ± 34	-	-	-
Biomassa não <i>Arundo</i>	950mm	5,16 ± 2,58	0,21 ± 0,00	0,38 ± 0,23	-	-	-
	475mm	7,64 ± 6,71	0,25 ± 0,10	0,16 ± 0,00	3,36 ± 3,12	-	-
	238mm	12,7 ± 11,9	2,06 ± 2,01	0,81 ± 0,41	5,30 ± 4,85	47,5 ± 67,2	-
Biomassa aérea	950mm	327 ± 22	589 ± 13	527 ± 191	775 ± 103	1060 ± 89	700 ± 358
	475mm	266 ± 73	505 ± 9	518 ± 100	398 ± 68	508 ± 21	632 ± 194
	238mm	86,5 ± 9,5	385 ± 253	336 ± 93	203 ± 27	146 ± 56	204 ± 42
Raízes	950mm	-	-	-	724 ± 58	973 ± 246	833 ± 169
	475mm	-	-	-	647 ± 278	591 ± 184	947 ± 15
	238mm	-	-	-	249 ± 155	164 ± 155	186 ± 91
Rizomas	950mm	-	-	-	6367 ± 832	3164 ± 947	2306 ± 893
	475mm	-	-	-	2129 ± 660	2005 ± 146	1269 ± 103
	238mm	-	-	-	1214 ± 41	775 ± 355	750 ± 17
Sistema radicular	950mm	-	-	-	7091 ± 774	4137 ± 1193	2812 ± 890
	475mm	-	-	-	2776 ± 938	2595 ± 330	2216 ± 118
	238mm	-	-	-	1463 ± 115	939 ± 510	936 ± 74

Uma vez que a colheita do primeiro ciclo vegetativo apresentou senescência das folhas, obteve-se a massa de manta morta apresentada, sendo esta contabilizada para efeitos de cálculo da biomassa aérea. No segundo ciclo vegetativo, apesar da colheita ter ocorrido no mesmo período e de se manterem as mesmas condições de irrigação, contaminação e disponibilidade de nutrientes, as folhas não entraram em senescência, pelo que este ciclo vegetativo não apresentou manta morta. A variação de temperatura e um fotoperíodo mais reduzido (Quirino *et al.*, 2000) poderão ser a explicação para a senescência das folhas. A descida dos nutrientes para o rizoma (Sarath *et al.*, 2014) também é apontada como um factor que conduz à senescência das folhas, que associado aos já referidos fotoperíodo e temperatura, podem ter conduzido a um atraso na senescência, relativamente ao primeiro ciclo vegetativo.

Também foi efectuada a colheita e contabilização da *biomassa não Arundo*, que se apresenta sobretudo nos regimes hídricos mais reduzidos, onde se verifica menor produtividade do *Arundo*. Este resultado vem demonstrar a agressividade do *Arundo* relativamente à competição com outras plantas em espaços limitados e quando a disponibilidade de água não é limitante para o crescimento, tal como foi referido por El Bassam (1998). Quando existem limitações hídricas, verificou-se que o *Arundo* não compete com as outras plantas, provavelmente porque em condições de *stress* hídrico reduz a absorção de água nas camadas mais profundas do solo (Cosentino *et al.*, 2014).

As figuras 7.9 e 7.11 traduzem os resultados da biomassa aérea apresentados nos quadros 7.3 e 7.4, sendo possível estabelecer a comparação da produtividade dos caules e das folhas nos diferentes regimes hídricos, níveis de contaminação e ciclos vegetativos. Estes resultados foram tratados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) factor duplo e sempre que se encontravam diferenças estatisticamente significativas, estas eram apuradas com ANOVA factor único e com teste T.

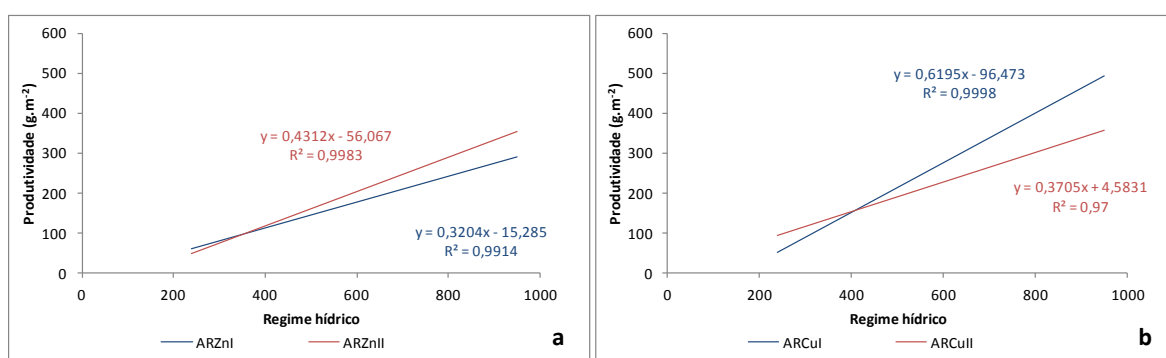


**Figura 7.9.** Produtividade média dos caules nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.

No final do primeiro ciclo vegetativo, a produtividade dos caules contaminados com zinco não apresentou diferenças estatisticamente significativas para os diferentes regimes hídricos nem para os diferentes níveis de contaminação ( $P = 0,08$  e  $P = 0,44$ , respectivamente). Os ensaios contaminados com cobre apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre regimes hídricos (sendo a variação entre a produtividade e o regime hídrico directamente proporcional) e entre contaminações, com o ensaio ARCuII a apresentar um défice de produtividade relativamente a ARCuI e ao controlo no regime hídrico mais elevado, no primeiro ciclo vegetativo. Esta redução poderá indicar que a produtividade dos caules no primeiro ciclo vegetativo pode ser afectada pela presença de concentrações elevadas de cobre. Resultados idênticos foram obtidos por Tani e Barrington (2005) para o trigo-mourisco (*Fagopyrum esculentum* L.) quando sujeito a

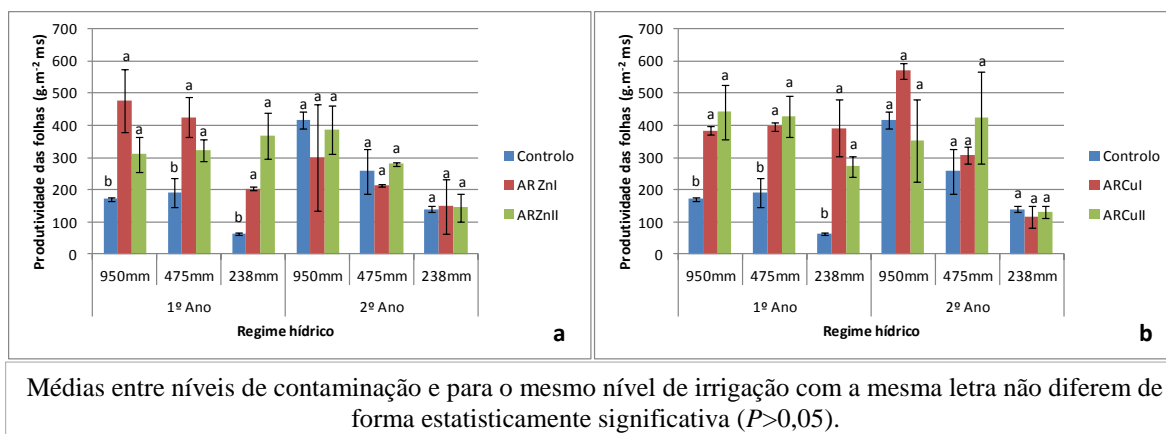
concentrações crescentes de cobre. Nos restantes regimes hídricos do primeiro ciclo vegetativo e no segundo ciclo vegetativo não existiram diferenças estatisticamente significativas entre o controlo, ARCuI e ARCuII, ou seja, as concentrações de zinco ou de cobre afluentes não parecem influenciar a produtividade dos caules.

No segundo ciclo vegetativo, não existiram diferenças estatisticamente significativas entre contaminações mas, quer para os ensaios contaminados com zinco quer para os ensaios contaminados com cobre, o regime hídrico afectou de forma positiva e estatisticamente significativa a produtividade dos caules ( $P = 0,01$  e  $P = 0,001$ ), ou seja, quanto maior é o regime hídrico aplicado, maior é a produtividade obtida. Resultados semelhantes foram registados por Papazoglou (2007) e por Bonanno (2013), apesar de testarem a tolerância do *Arundo* a outros metais, o que demonstra a versatilidade desta planta enquanto fitoremediadora. A interação entre o regime hídrico e o nível de contaminação de zinco e de cobre no segundo ciclo vegetativo (figura 7.10) apresenta correlação, indicando uma resposta linear na produtividade da planta em função do regime hídrico.



**Figura 7.10.** Interação entre o regime hídrico e o nível de contaminação com zinco (a) e com cobre (b) para os caules no segundo ciclo vegetativo.

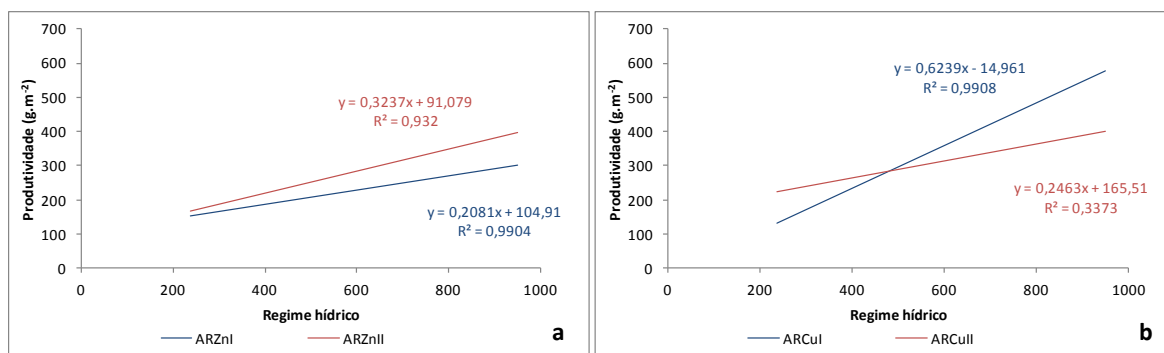
Entre ciclos vegetativos também se verificam diferenças estatísticas significativas em ARZnII ( $P = 0,03$ ) e ARCuII ( $P = 0,04$ ), com estes ensaios a apresentarem maior produtividade no segundo ciclo vegetativo. Estes resultados já eram esperados, pois a planta dá prioridade à produtividade do sistema radicular nos primeiros ciclos vegetativos em detrimento da produtividade aérea. Curiosamente, a menor produtividade apresentada no primeiro ciclo vegetativo para ARCuII em comparação com o controlo, não se verifica no segundo ciclo vegetativo, indicando que, após o desenvolvimento do sistema radicular, a planta consegue tolerar maiores concentrações de cobre. Cosentino *et al.* (2014) também obtiveram baixas produtividades no primeiro ciclo vegetativo e maiores produtividades a partir do segundo ciclo vegetativo.



**Figura 7.11.** Produtividade média das folhas, incluindo a manta morta, nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) para os dois ciclos vegetativos.

A produtividade das folhas no primeiro ciclo vegetativo não apresentou diferenças estatisticamente significativas entre regimes hídricos para as contaminações de zinco e para as contaminações de cobre ( $P = 0,21$  e  $P = 0,16$  para zinco e para cobre, respectivamente). A rega com zinco e com cobre aumenta significativamente a produtividade das folhas face ao controlo ( $P = 0,01$  e  $P = 0,03$  para zinco e para cobre, respectivamente) indicando que a presença de zinco e a presença de cobre podem potenciar a produtividade das folhas. Entre os regimes de contaminação (entre ARZnI e ARZnII e entre ARCuI e ARCuII) não se verificam diferenças estatisticamente significativas. Papazoglou (2007) também encontrou resultados semelhantes na produtividade das folhas de *Arundo* irrigado com níquel e cádmio, indicado a capacidade do *Arundo* em tolerar e acumular elevados teores de metais pesados.

No segundo ciclo vegetativo, não se verificaram diferenças estatisticamente significativas entre contaminações mas os resultados apontam para diferenças estatisticamente significativas entre regimes hídricos ( $P = 0,01$  e  $P < 0,001$  para zinco e para cobre, respectivamente), indicando que a disponibilidade de água afecta positivamente a produtividade das folhas. Estes resultados podem dever-se à maior quantidade de nutrientes, em particular de azoto, que é disponibilizado à planta pela irrigação com águas residuais e estão de acordo com os resultados obtidos por Mantineo *et al.* (2009). A interação entre o regime hídrico e o nível de contaminação de zinco no segundo ciclo vegetativo (figura 7.12) são correlacionáveis, indicando uma resposta linear na produtividade da planta em função do regime hídrico. No caso do ensaio contaminado com cobre, apesar das diferenças estatísticas encontradas entre regimes hídricos no segundo ciclo, só existe correlação entre a produtividade da planta e o regime hídrico em ARCuI, não existindo correlação ( $R^2 < 0,75$ ) em ARCuII.



**Figura 7.12.** Interação entre o regime hídrico e o nível de contaminação com zinco (a) e com cobre (b) para as folhas no segundo ciclo vegetativo.

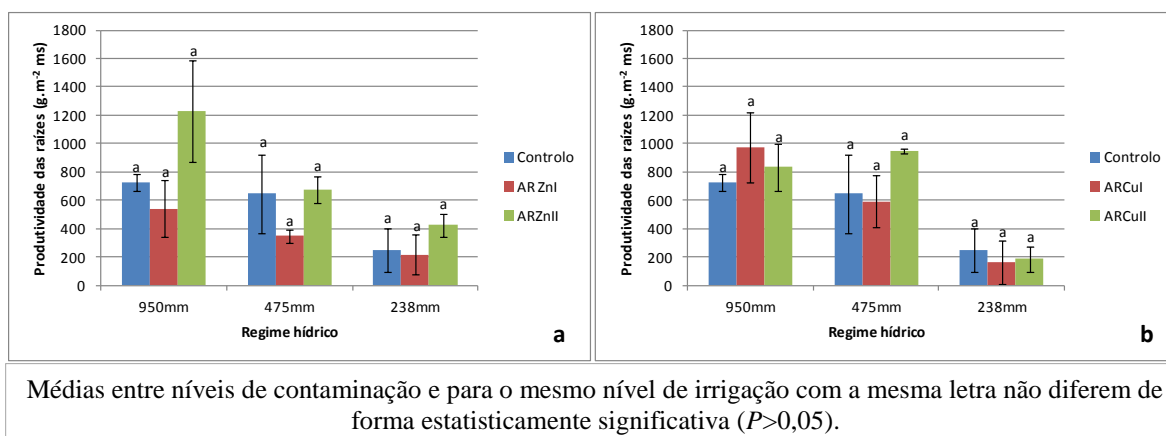
Relativamente à produtividade total da parte aérea, os ensaios contaminados com zinco e com cobre apresentaram, sobretudo no segundo ciclo, produtividades semelhantes à produtividade do controlo, significando que a irrigação do *Arundo* com águas residuais contendo os metais pesados em estudo nas concentrações definidas não parece produzir efeitos tóxicos para a planta. Estes resultados vão de encontro ao observado por Kabata-Pendias (2001), que identifica o zinco e o cobre como microelementos essenciais para as plantas, estando o primeiro envolvido nos processos enzimáticos responsáveis pelo metabolismo de hidratos de carbono, de ácidos nucleicos e de lípidos e o segundo na fotossíntese e possivelmente envolvido na fixação simbiótica de azoto atmosférico.

A produtividade da parte aérea obtida no segundo ciclo vegetativo para os vasos contaminados com zinco e com cobre foi, na generalidade, igual ou superior à produtividade obtida no primeiro ciclo vegetativo, não apresentando diferenças estatisticamente significativas ( $P > 0,05$ ), excepto nos caules para o regime hídrico superior, com o ensaio ARZnII e o ensaio ARCuII a apresentarem diferenças entre ciclos vegetativos ( $P = 0,03$  e  $P = 0,04$ ). Estes resultados demonstram que durante os primeiros ciclos vegetativos a planta dá prioridade ao desenvolvimento do sistema radicular, em detrimento da parte aérea, armazenando nutrientes quando estes não existem em abundância, tal como foi observado por Angelini *et al.* (2009).

Contudo, os resultados de produtividade obtidos estão longe dos resultados que se podem obter em campo. A reduzida dimensão dos vasos, que poderá ter limitado o crescimento das raízes e dos rizomas, contribuiu para se obterem apenas cerca de 30% das produtividades médias obtidas por outros autores em ensaios de campo (Mantineo *et al.*, 2009; Kering *et al.*, 2012; Cosentino *et al.*, 2014). Todavia, estes resultados sugerem, ainda assim, que o *Arundo* se adapta bem ao volume máximo de água que foi testado, consegue suportar regimes hídricos acima de 1200 mm.ano<sup>-1</sup> (Cosentino *et al.*, 2014) mas também consegue tolerar regimes hídricos mais reduzidos como é o caso do regime mínimo testado (238 mm.ano<sup>-1</sup>). Esta variabilidade hídrica suportada pelo *Arundo*

poderá constituir um benefício do ponto de vista da fitoremediação, pois como o volume de águas residuais produzido depende do número de habitantes equivalentes que a estação de tratamento de águas residuais serve, existem locais com elevados volumes de águas residuais disponíveis e outros com volumes de águas residuais reduzidos.

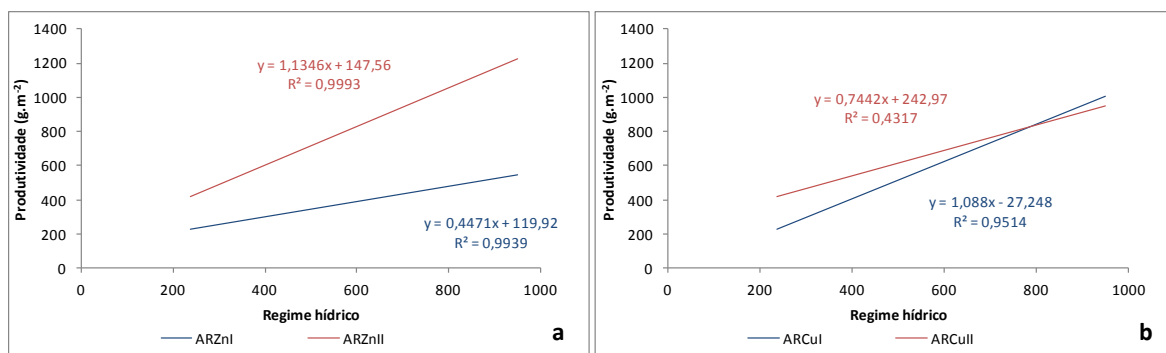
Nas figuras 7.13 e 7.15, encontram-se os resultados de produtividade das raízes e dos rizomas para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco e com cobre.



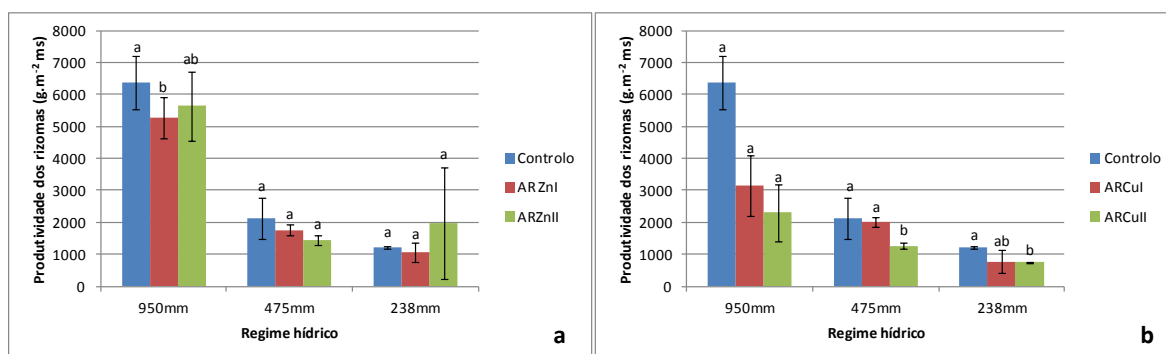
**Figura 7.13.** Produtividade das raízes nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b).

Os resultados de produtividade das raízes mostram que não existem diferenças estatisticamente significativas entre ensaios de contaminação com zinco nem entre ensaios de contaminação com cobre ( $P = 0,06$  e  $P = 0,52$ ), apresentando, todavia, diferenças estatisticamente significativas entre os diferentes regimes hídricos ( $P = 0,02$  e  $P = 0,00$ ), com o mais elevado a apresentar maior produtividade. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Cosentino *et al.* (2014) ao observarem diferenças no desenvolvimento das raízes em regimes hídricos menos favoráveis para o *Arundo*. A interação entre o regime hídrico e o nível de contaminação de zinco (figura 7.14) apresenta correlação, indicando uma resposta linear na produtividade da planta em função do regime hídrico. No caso do ensaio contaminado com cobre, e apesar das diferenças estatísticas encontradas entre regimes hídricos, só existe correlação entre a produtividade da planta e o regime hídrico em ARCuI, não existindo correlação ( $R^2 < 0,75$ ) em ARCuII.





**Figura 7.14.** Interação entre o regime hídrico e o nível de contaminação com zinco (a) e com cobre (b) para as raízes.



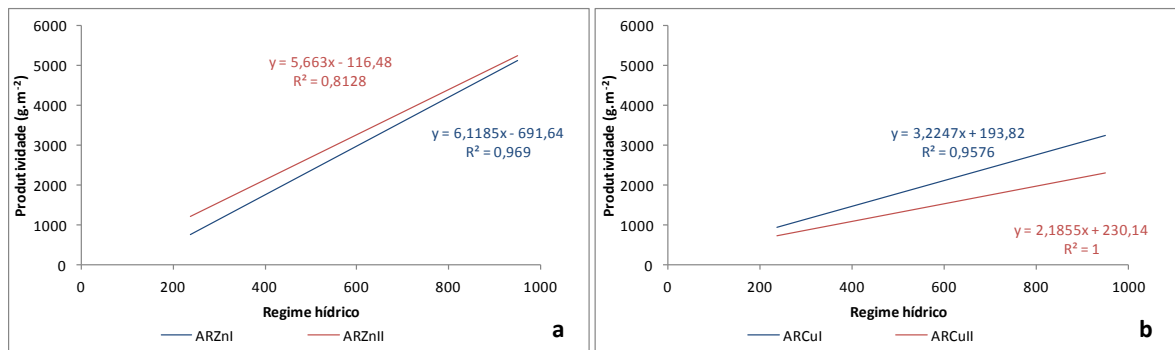
Médias entre níveis de contaminação e para o mesmo nível de irrigação com a mesma letra não diferem de forma estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ).

**Figura 7.15.** Produtividade dos rizomas nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b).

A produtividade dos rizomas apresenta, para o zinco, diferenças estatisticamente significativas entre regimes hídricos e entre contaminações ( $P = 0,001$  e  $P = 0,01$ , respectivamente). À semelhança da parte aérea, a maior produtividade foi obtida no regime hídrico mais elevado e é nesse regime hídrico que existem as diferenças entre contaminações, com o controlo a apresentar a maior produtividade relativamente ao ensaio ARZnI. Todavia, o ensaio ARZnII não difere estatisticamente do controlo nem de ARZnI, demonstrando que a presença de zinco não afecta a produtividade do rizoma. As diferenças encontradas entre regimes hídricos devem-se provavelmente à maior disponibilidade de nutrientes, em particular de azoto, que é afluente pelas águas residuais, estando de acordo com os resultados obtidos por Lambert *et al.* (2014)

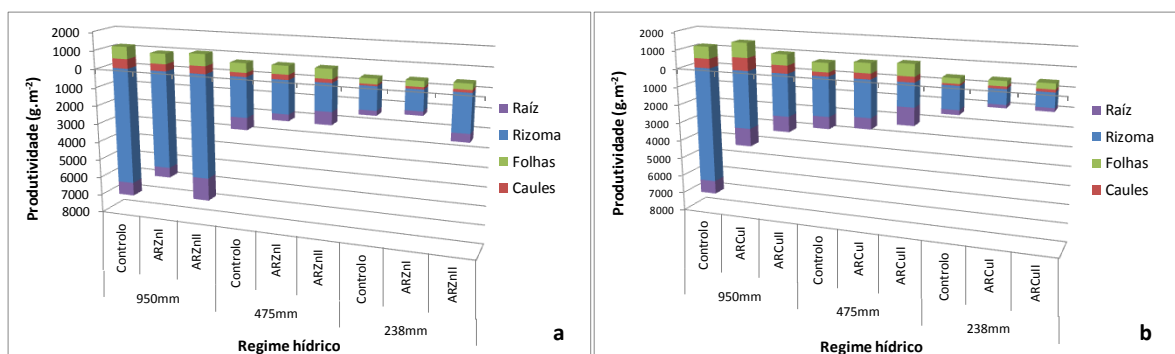
Para os ensaios contaminados com cobre, as maiores diferenças verificaram-se no regime hídrico intermédio, com ARCuII a apresentar uma produtividade mais baixa que os restantes ensaios desse regime hídrico, e no regime hídrico mais baixo, com o controlo a apresentar a maior produtividade e ARCuII a produtividade mais baixa. Estes resultados também estão de acordo com Kabata-Pendias (2011), pois o rizoma não é uma estrutura preferencial de armazenamento de cobre, que na concentração mais elevada (ARCuII) pode ter inibido o crescimento do rizoma.

À semelhança dos ensaios contaminados com zinco, o regime hídrico também afectou positivamente a produtividade do rizoma, devido à maior disponibilidade de nutrientes que são disponibilizados às plantas, em particular o azoto, estando de acordo com os resultados obtidos por Consentino *et al.* (2014) e por Lambert *et al.* (2014). A interação entre o regime hídrico e o nível de contaminação de zinco e de cobre (figura 7.16) apresenta correlação, indicando uma resposta linear na produtividade da planta em função do regime hídrico.



**Figura 7.16.** Produtividade dos rizomas nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b).

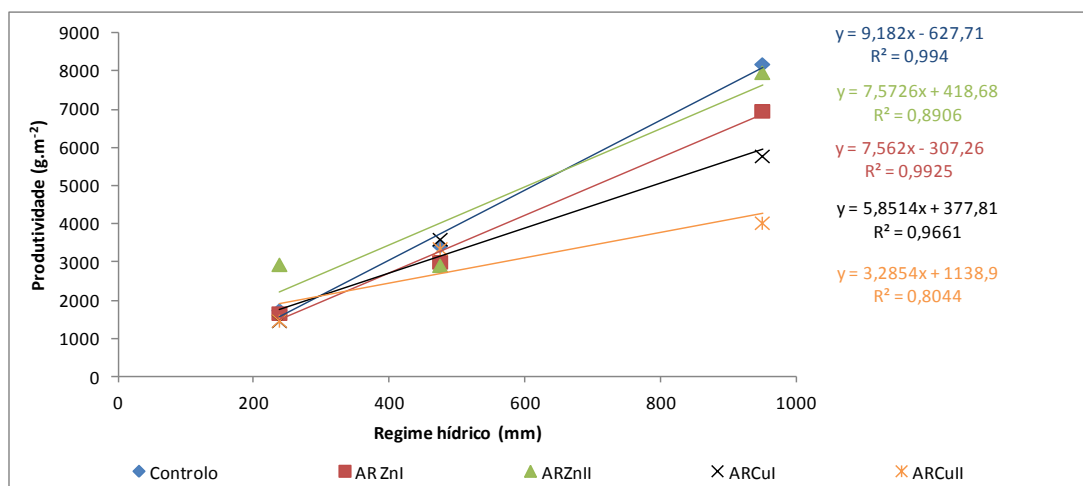
A figura 7.17 apresenta a produtividade acumulada ao longo dos dois ciclos vegetativos e permite salientar a substancial diferença entre a produtividade do rizoma e as restantes fracções da planta, representando, para esta estrutura, entre 45% a 82% da produtividade total da planta, dependendo do regime hídrico aplicado. Também se verifica que quanto maior é o regime hídrico aplicado, maior é a diferença entre a produtividade do sistema radicular e a produtividade da parte aérea. Resultados idênticos foram obtidos por Papazoglou (2007) ao apresentar diferenças entre a parte aérea e o sistema radicular de 85-89%.



**Figura 7.17.** Produtividade acumulada do *Arundo expressa* nas diferentes fracções da planta e nos diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) no fim do segundo ciclo vegetativo.

De modo genérico, é possível verificar que as plantas apresentaram maior produtividade da parte aérea nos ensaios contaminados com cobre e a mesma produtividade da parte aérea nos ensaios contaminados com zinco, quando são comparadas com os respectivos controlos e para todos os regimes hídricos. Este resultado vem, mais uma vez, demonstrar a prioridade que a planta dá ao estabelecimento do sistema radicular, mais precisamente ao desenvolvimento do rizoma, em detrimento das restantes estruturas nos primeiros ciclos vegetativos, uma característica que já tinha sido apontada por Angelini *et al.* (2009).

Para o sistema radicular, é possível verificar a diferença substancial entre a produtividade no regime hídrico mais elevado comparativamente aos restantes regimes hídricos, demonstrando que a planta tem preferência por elevadas disponibilidades de água (figura 7.18), como é, aliás, característico das plantas  $C_3$  (Bell e Hemsley, 2002).



**Figura 7.18.** Produtividade total por regime de contaminação para os ensaios de contaminação.

Avaliando a planta como um todo, verifica-se que, genericamente, a contaminação com zinco não produz (nos regimes hídricos testados) alterações significativas na produtividade, mas a contaminação com cobre afecta este parâmetro, sobretudo no regime hídrico mais elevado, onde o teor de cobre afluente é, também, mais elevado. Estes resultados podem ser observados na figura 7.18.

### 7.2.3 Parâmetros Químicos

#### 7.2.3.1 Teor de fibra

A importância dada à procura de soluções viáveis para substituição (ainda que parcial) dos recursos fósseis não se prende unicamente com o sector energético. Para além da produção de energia, existem outros sectores (indústria química e de polímeros, por exemplo) cuja dependência dos recursos fósseis justificam a procura de novas fontes de matéria-prima.

Actualmente, a biomassa tem sido encarada como uma fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis por ser renovável e por diminuir a acumulação de gases com efeito de estufa na atmosfera. Existem diferentes tecnologias de conversão da biomassa para produzir energia (combustão, pirólise, gasificação, fermentação, entre outras), que permitem múltiplas utilizações (produção de calor, electricidade e biocombustíveis) (Huang *et al.*, 2011), mas também, devido às suas características, pode ser a fonte de matéria-prima para produção de novos materiais (Monteil-Rivera *et al.*, 2013).

A maior parte da biomassa é composta por uma mistura de vários componentes, como hemiceluloses, celulose, lenhina, cinzas, e pequenas quantidades de outros compostos orgânicos (Huang *et al.*, 2011). Tendo em vista a capacidade de utilização para produção de energia (combustão, pirólise, gasificação, bioetanol de segunda geração) ou para produção de novos materiais, foi determinado o teor em fibra, cujos resultados se encontram no quadro.

No quadro 7.6 encontram-se os resultados obtidos na determinação da composição de fibra nos caules por nível de contaminação. Estes resultados foram tratados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) factor duplo e sempre que se encontravam diferenças estatisticamente significativas, estas eram apuradas com ANOVA factor único e com teste T.

**Quadro 7.5.** Teor médio de fibra nos caules, por nível de contaminação (% ms).

	<b>Fibra total</b>	<b>Hemiceluloses</b>	<b>Celulose</b>	<b>Lenhina</b>
Controlo	87,8±0,7	31,6±2,1	8,54±0,6	47,7±2,1
ARZnI	87,1±1,0	33,4±1,6	17,1±7,0	36,7±6,2
ARZnII	85,2±4,2	29,4±2,2	13,4±2,7	42,5±6,1
ARCuI	88,1±1,7	32,3±0,9	18,5±10,6	37,3±9,7
ARCuII	87,6±3,9	33,0±3,7	12,4±5,1	42,2±2,4
Média	87,2±2,3	31,9±2,1	14,0±5,2	41,3±5,3

Não se registaram diferenças estatisticamente significativas entre os diferentes níveis de contaminação nem entre os diferentes regimes hídricos aplicados ( $P > 0,05$ ), indicando que a irrigação com águas residuais contaminadas com zinco ou com cobre não afectam aquele

parâmetro de forma significativa mas verifica-se uma tendência para o aumento do teor de celulose entre o controlo e os ensaios de contaminação.

Estes resultados encontram-se muito acima das percentagens de lenhina encontradas por diversos autores (Shatalov e Pereira, 2005; Scordia *et al.*, 2011; Scordia *et al.*, 2012; Scordia *et al.*, 2013; Cotana *et al.*, 2014; Fiore *et al.*, 2014) que apresentaram teores significativamente inferiores, variando entre os 17,2% e os 22,3%. Estas percentagens não são muito diferentes de outras herbáceas como o linho, o cânhamo ou a palha de trigo, cujas percentagens rondam os 20-25% (Monteil-Rivera *et al.*, 2013), mas a explicação para as diferenças encontradas no teor de lenhina deve-se ao método de determinação utilizado. Todos os autores referidos determinaram a lenhina pelo método de Klason que, apesar de fiável, pode apresentar algumas limitações devido à presença de lenhina solúvel (Brunow, s.d.), podendo devolver resultados inferiores aos reais.

Mesmo assim, este elevado teor de lenhina não é problemático do ponto de vista da produção de energia através de processos térmicos (Vassilev *et al.*, 2012) (combustão, pirólise, gasificação) e até pode apresentar vantagens se for utilizado no fabrico de materiais compósitos (Fiore *et al.*, 2014), bioplásticos ou mesmo como precursor da fibra de carbono (Norgren e Edlund, 2014), mas representa um constrangimento para a produção de bioetanol de segunda geração ou para a produção de pasta de papel, onde interessa, sobretudo, um elevado teor em celulose e em hemiceluloses (Scordia *et al.*, 2011; Scordia *et al.*, 2012).

#### 7.2.3.2 Teor de cinzas e COT

O teor de cinzas é um parâmetro muito importante na caracterização da qualidade da biomassa, principalmente quando esta se destina à produção de energia. Tem sido demonstrado que por cada 1% de aumento no teor de cinza, o poder calorífico reduz-se em 0,2 MJ.kg<sup>-1</sup> (Monti *et al.*, 2008), pelo que, quanto maior é a percentagem de cinza na biomassa, menos interessante é a cultura para fins energéticos. A quantidade de cinza produzida e a respectiva concentração em metais pesados também pode condicionar a sua deposição (Jenkins *et al.*, 1998). A qualidade e a quantidade de cinzas produzidas também dependem de vários factores como, por exemplo, a época da colheita, as características da água utilizada na irrigação, a quantidade e tipo de fertilizantes aplicados à cultura e a tecnologia de combustão utilizada (Vassilev *et al.*, 2012). Para além dos factores enunciados que condicionam as características das cinzas produzidas, também deve ser levado em conta a percentagem potencial de cinza em cada fracção da planta, de modo a permitir decidir entre a utilização da totalidade ou de apenas algumas estruturas da planta. Esta necessidade de avaliação da partição da biomassa também já tinha sido sugerida por Monti *et al.* (2008).

Os quadros 7.7 e 7.8 apresentam o teor de cinzas registado nas diferentes fracções do *Arundo*, de acordo com o regime hídrico e o ciclo vegetativo para os ensaios irrigados com as águas residuais contendo os diferentes teores de zinco e de cobre. Foram também incluídas a manta morta e a biomassa não *Arundo*. Estes resultados foram tratados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) factor duplo e sempre que se encontravam diferenças estatisticamente significativas, estas eram apuradas com ANOVA factor único e com teste T.

**Quadro 7.6.** Teor de cinzas por estrutura da planta, manta morta e biomassa não *Arundo*, para cada regime hídrico e nível de contaminação com zinco, em cada ciclo vegetativo. Resultados em % ms.

Estrutura da planta	Regime hídrico	1º Ciclo vegetativo			2º Ciclo vegetativo		
		Controlo	AR ZnI	ARZnII	Controlo	AR ZnI	ARZnII
Caules	950mm	4,42 ± 0,42	7,88 ± 2,43	7,21 ± 2,17	2,65 ± 0,07	6,89 ± 0,16	3,51 ± 0,16
	475mm	5,63 ± 0,60	6,69 ± 1,12	6,78 ± 0,53	3,23 ± 0,35	4,60 ± 0,65	5,36 ± 0,27
	238mm	8,32 ± 0,06	6,24 ± 0,98	8,54 ± 1,46	4,05 ± 0,26	6,84 ± 2,77	4,74 ± 0,28
Folhas	950mm	11,0 ± 0,8	12,8 ± 1,1	12,5 ± 1,9	7,87 ± 0,71	8,76 ± 3,42	6,42 ± 0,43
	475mm	11,9 ± 0,7	10,3 ± 0,3	11,3 ± 0,7	8,49 ± 0,27	6,27 ± 0,57	7,30 ± 0,13
	238mm	11,6 ± 0,5	11,1 ± 0,5	9,33 ± 0,99	9,18 ± 0,19	8,61 ± 2,34	7,47 ± 0,38
Raízes	950mm	-	-	-	84,1 ± 5,1	72,8 ± 6,9	65,8 ± 5,5
	475mm	-	-	-	77,3 ± 3,1	74,3 ± 5,1	71,8 ± 5,9
	238mm	-	-	-	87,0 ± 4,4	75,7 ± 5,3	73,1 ± 4,9
Rizomas	950mm	-	-	-	11,1 ± 0,7	11,0 ± 5,8	6,52 ± 0,23
	475mm	-	-	-	11,8 ± 0,6	5,14 ± 0,89	7,03 ± 0,83
	238mm	-	-	-	15,1 ± 0,7	7,23 ± 1,72	6,60 ± 0,53
Manta morta	950mm	40,9 ± 3,8	36,0 ± 11,8	51,8 ± 4,8	-	-	-
	475mm	41,1 ± 2,3	24,1 ± 1,5	31,3 ± 6,5	-	-	-
	238mm	38,2 ± 0,2	26,7 ± 6,0	28,8 ± 11,0	-	-	-
Biomassa não <i>Arundo</i>	950mm	-	-	-	-	-	-
	475mm	-	-	-	-	-	-
	238mm	-	-	-	-	2,42 ± 0,60	-

**Quadro 7.7.** Teor de cinzas por estrutura da planta, manta morta e biomassa não *Arundo*, para cada regime hídrico e nível de contaminação com cobre, em cada ciclo vegetativo. Resultados em % ms.

Estrutura da planta	Regime hídrico	1º Ciclo vegetativo			2º Ciclo vegetativo		
		Controlo	AR CuI	ARCuII	Controlo	AR CuI	ARCuII
Caules	950mm	4,42 ± 0,42	5,54 ± 0,37	5,58 ± 1,01	2,65 ± 0,07	3,66 ± 0,08	3,90 ± 0,30
	475mm	5,63 ± 0,60	4,91 ± 0,13	4,61 ± 0,36	3,23 ± 0,35	4,88 ± 0,03	4,15 ± 0,42
	238mm	8,32 ± 0,06	5,49 ± 0,48	7,21 ± 1,42	4,05 ± 0,26	5,14 ± 0,63	4,67 ± 0,72
Folhas	950mm	11,0 ± 0,8	10,7 ± 0,1	12,9 ± 1,0	7,87 ± 0,71	6,11 ± 0,22	6,86 ± 1,20
	475mm	11,9 ± 0,7	10,1 ± 0,1	10,8 ± 0,9	8,49 ± 0,27	5,95 ± 0,71	6,33 ± 0,35
	238mm	11,6 ± 0,5	9,91 ± 1,16	10,7 ± 0,2	9,18 ± 0,19	6,84 ± 0,37	7,32 ± 0,11
Raízes	950mm	-	-	-	84,1 ± 5,1	72,4 ± 5,5	71,8 ± 0,2
	475mm	-	-	-	77,3 ± 3,1	73,4 ± 1,8	68,1 ± 6,4
	238mm	-	-	-	87,0 ± 4,4	62,9 ± 0,1	56,1 ± 9,7
Rizomas	950mm	-	-	-	11,1 ± 0,7	7,41 ± 1,5	5,97 ± 1,7
	475mm	-	-	-	11,8 ± 0,6	4,06 ± 0,3	6,82 ± 1,3
	238mm	-	-	-	15,1 ± 0,7	5,23 ± 0,3	5,03 ± 0,40
Manta morta	950mm	40,9 ± 3,8	52,3 ± *	31,6 ± 8,57	-	-	-
	475mm	41,1 ± 2,3	14,2 ± 8,10	21,7 ± 1,99	-	-	-
	238mm	38,2 ± 0,2	27,2 ± 16,2	25,0 ± 7,09	-	-	-
Biomassa não <i>Arundo</i>	950mm	-	-	-	-	-	-
	475mm	-	-	-	-	-	-
	238mm	-	-	-	-	2,02 ± 0,50	-

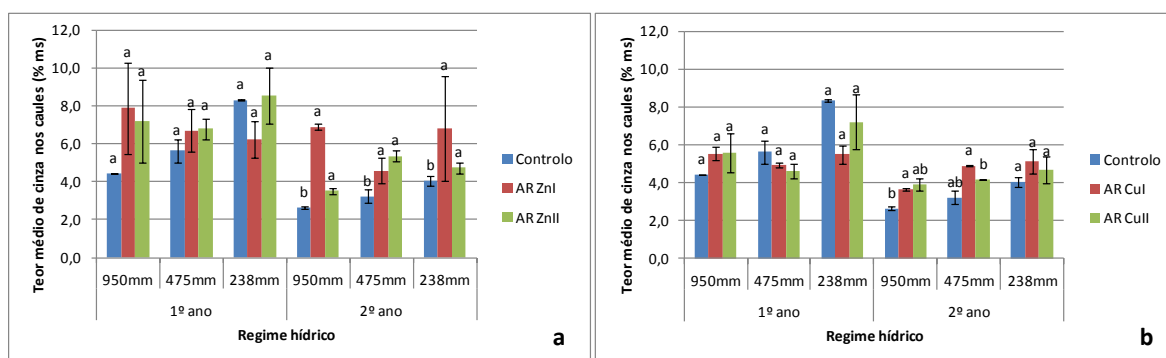
\*Foi realizado apenas um ensaio de avaliação por falta de amostra.

Verificou-se que os ensaios contaminados com zinco e os ensaios contaminados com cobre apresentaram, de um modo geral, uma redução no teor de cinzas entre o primeiro e o segundo ciclo vegetativo para a parte aérea da planta (as únicas estruturas onde foi possível avaliar e comparar os dois ciclos vegetativos). Esta redução do teor de cinza pode estar relacionada com o aumento da produtividade verificado no segundo ciclo vegetativo, que tem um efeito de diluição no conteúdo em cinzas, tal como observado por Nassi o Di Nasso *et al.* (2010).

Os rizomas apresentaram um teor de cinzas particularmente baixo, equivalente aos teores de cinza encontrados nas folhas, com os ensaios contaminados com zinco e com cobre a apresentarem resultados significativamente inferiores ao controlo (figura 7.20) e sem diferenças estatisticamente significativas entre regimes hídricos ( $P = 0,15$  e  $P = 0,16$ , respectivamente). Provavelmente, a diferença entre contaminações resulta de nos vasos regados com água residual, não ter ocorrido a translocação completa para os rizomas, tendo essa translocação já ocorrido completamente nos controlos. Em relação às diferenças entre regimes de irrigação, esta diferença pode dever-se a uma menor acumulação de nutrientes provenientes da água de rega que conjugada com uma menor produtividade, resultou em valores de cinzas semelhantes. Nassi o Di Nasso *et al.* (2010)

verificaram que quanto mais nutrientes são fornecidos à planta maior é a sua produtividade e menos cinza produz. Todavia, a utilização dos rizomas para produção de energia não é viável pois comprometeria a continuidade dos ciclos vegetativos seguintes, pelo que só as estruturas aéreas poderão ser equacionadas para produção de energia, nomeadamente os caules e as folhas.

Como era expectável, a estrutura que apresentou o teor de cinzas mais reduzido foi o caule, com teores médios de cinza a rondar os 5% no primeiro ciclo vegetativo e os 4% no segundo ciclo vegetativo (figura 7.19), sendo esta a estrutura preferencial para a produção de energia por processos de combustão. Resultados idênticos foram obtidos por Nassi o Di Nasso *et al.* (2010), onde salientaram a variação inversamente proporcional entre a produtividade e o teor de cinza, o que poderá explicar as diferenças encontradas entre os dois ciclos vegetativos, uma vez que, neste último, a produtividade foi mais elevada e provavelmente já teria ocorrido a translocação dos nutrientes para o rizoma.



Médias entre níveis de contaminação e para o mesmo nível de irrigação com a mesma letra não diferem de forma estatisticamente significativa ( $P>0,05$ ).

**Figura 7.19.** Teor de cinza nos caules para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) nos dois ciclos vegetativos.

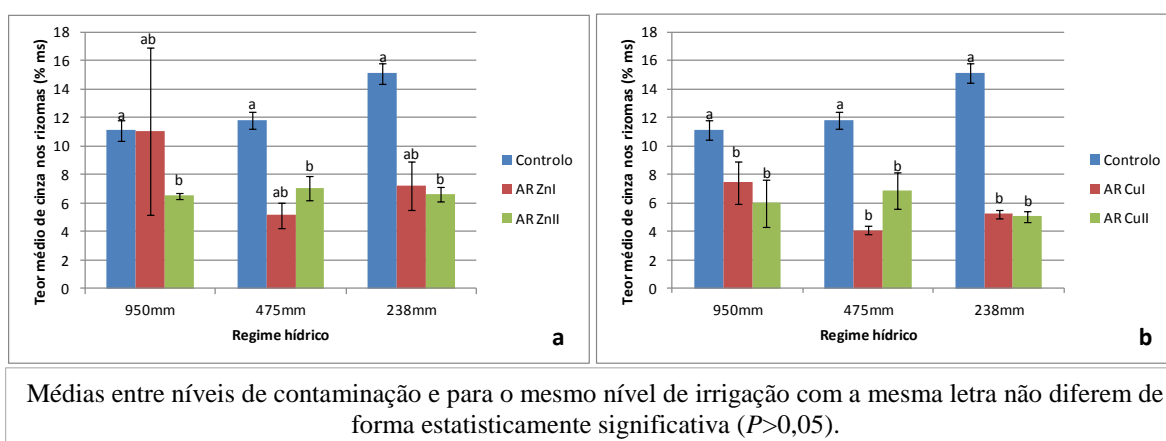
Para o primeiro ciclo vegetativo, os ensaios de contaminação com zinco e com cobre não apresentaram diferenças estatisticamente significativas ( $P = 0,30$  e  $P = 0,37$ , respectivamente) entre ARZnI e ARZnII e entre ARCuI e ARCuII e os respectivos controlos, nem entre regimes hídricos, embora se verifique uma tendência para o aumento de cinzas com a contaminação. Estes resultados também são idênticos aos obtidos por Nassi o Di Nasso *et al.* (2010) no primeiro ciclo vegetativo para a colheita de Inverno com e sem fertilização.

Para o segundo ciclo vegetativo, os ensaios de contaminação com zinco apresentaram diferenças estatisticamente significativas (figura 7.19), com ARZnI e ARZnII a superarem o teor de cinzas do controlo. Estes resultados eram os esperados pois Nassi o Di Nasso *et al.* (2010) refere que o teor de cinzas é inversamente proporcional à produtividade. Assim, esta diferença poderá ser explicada



pela acumulação de zinco (e outros elementos) nos caules, com a rega com águas residuais, e tendo-se obtido a mesma produtividade. No cobre, verifica-se a mesma tendência, embora sem significado estatístico.

Apesar do aumento do teor de cinzas por comparação com os respectivos controlos, este aumento não condiciona a utilização dos caules para produção de energia recorrendo a processos de combustão pois, ainda assim, estes teores são reduzidos e estão abaixo do teor de cinzas verificado no primeiro ciclo vegetativo.



**Figura 7.20.** Teor de cinza nos rizomas para os diferentes regimes de irrigação com água residual contaminada com zinco (a) e com cobre (b) nos dois ciclos vegetativos.

A avaliação do teor de cinzas nos rizomas (figura 7.20) não é tão importante como a avaliação do teor de cinzas nos caules, uma vez que a sua utilização em processos que envolvam a combustão desse material não é viável devido às razões já apresentadas. No entanto, por comparação com outras fracções da planta permite identificar onde ocorre uma maior acumulação, para estudo do processo de fitorremediação. As raízes, são as que apresentam a maior quantidade de cinzas entre todas as estruturas caracterizadas. Este resultado deve-se ao fato de ser através das raízes que se dá a absorção de nutrientes, mas também à elevada presença de material inorgânico, pela elevada área em contacto com o solo (a correta separação entre raízes e solo foi um processo difícil).

Os resultados de carbono orgânico total obtidos para as estruturas da biomassa estão apresentados no quadro 7.8.

**Quadro 7.8.** Concentração média de COT por estrutura da planta.

<b>Estrutura</b>	<b>COT (%C, ms)</b>
Caules	42,8±0,8
Folhas	41,8±1,4
Raízes	14,1±4,3
Rizomas	42,9±1,0

Para os resultados de COT (quadro 7.8) não se verificaram diferenças significativas entre as contaminações nem entre os regimes hídricos, pelo que se optou por apresentar o valor médio. Estes resultados encontram-se ligeiramente abaixo dos resultados obtidos por Vassilev *et al.* (2010) (48,7%, em C) para o *Arundo*, justificados pelo facto do autor ter apresentado dados de ensaios em campo. O valor encontrado para as raízes é muito baixo devido à elevada quantidade de solo fixado a esta estrutura.

#### 7.2.3.3 Teor de metais

O teor em metais na biomassa poderá condicionar a sua utilização para fins energéticos, não só porque existe a possibilidade de contaminação da atmosfera, devido à sua libertação pela combustão (alguns elementos, como por exemplo o Cd e o Hg), porque podem afetar os sistemas de combustão, devido a uma acumulação nas cinzas e porque estes metais poderão apresentar toxicidade para os microrganismos envolvidos no processo de produção de biocombustíveis de segunda geração.

Os quadros 7.9 e 7.10 apresentam os resultados obtidos em concentração média de zinco e de cobre nas diferentes estruturas da planta, de acordo com o regime hídrico aplicado e ciclo vegetativo para os ensaios irrigados com as águas residuais contendo os diferentes teores de zinco ou de cobre. Os resultados obtidos para cada uma das estruturas e a respectiva significância estatística são apresentados individualmente nas figuras 7.21, 7.22, 7.24 e 7.26. Estes resultados foram tratados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) factor duplo e sempre que se encontravam diferenças estatisticamente significativas, estas eram apuradas com ANOVA factor único e com teste T.

**Quadro 7.9.** Concentração média de zinco nas diferentes estruturas da planta, regime hídrico e ciclo vegetativo, em mg.kg<sup>-1</sup>.

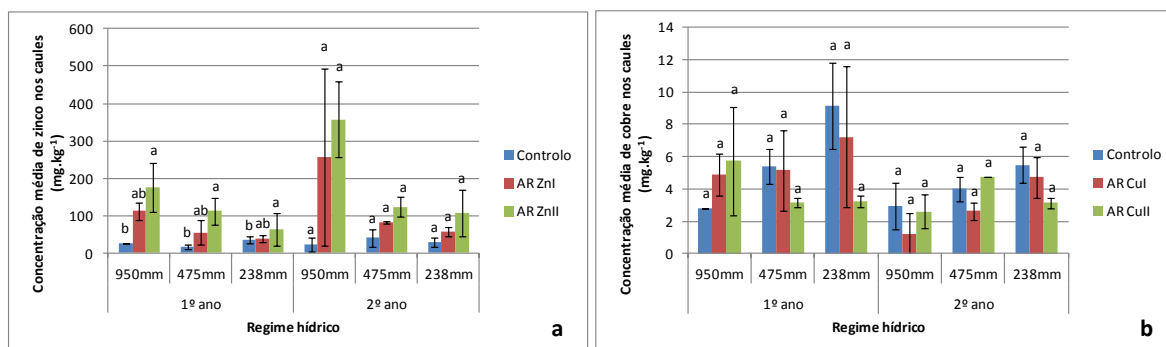
Estrutura da planta	Regime hídrico	1º Ciclo vegetativo			2º Ciclo vegetativo		
		Controlo	ARZnI	ARZnII	Controlo	ARZnI	ARZnII
Caules	950mm	26,7 ± 4,6	113 ± 23	176 ± 66	23,4 ± 19,1	256 ± 237	357 ± 101
	475mm	16,7 ± 6,3	54,7 ± 33,0	112 ± 35	40,8 ± 24,1	83,2 ± 2,9	124 ± 26
	238mm	35,0 ± 9,2	39,3 ± 10,1	63,2 ± 44,2	28,9 ± 12,9	58,0 ± 11,8	108 ± 63
Folhas	950mm	31,6 ± 4,3	246 ± 195	129 ± 8	23,5 ± 6,2	244 ± 193	129 ± 8
	475mm	16,5 ± 8,3	64,0 ± 5,7	267 ± 175	16,3 ± 8,3	63,7 ± 5,8	267 ± 176
	238mm	28,2 ± 0,2	239 ± 150	328 ± 202	25,8 ± 0,04	316 ± 201	282 ± 249
Raízes	950mm	-	-	-	46,3 ± 8,1	80,3 ± 4,1	137 ± 56
	475mm	-	-	-	43,5 ± 5,8	58,7 ± 5,8	176 ± 29
	238mm	-	-	-	41,4 ± 4,3	67,2 ± 39,9	68,4 ± 29,2
Rizomas	950mm	-	-	-	16,7 ± 2,7	135 ± 20	136 ± 30
	475mm	-	-	-	21,5 ± 4,9	34,6 ± 10,8	160 ± 6
	238mm	-	-	-	25,5 ± 2,0	82,8 ± 53,2	102 ± 76

Através dos resultados do quadro 7.9, verifica-se que, apesar das diferentes concentrações de zinco testadas, as estruturas da planta praticamente não apresentaram variações entre regimes hídricos e as variações entre contaminações foram acentuadas, tendo-se verificado um aumento dos teores de zinco com a rega com zinco. De um modo geral, as folhas e os rizomas foram as estruturas que apresentaram a maior concentração deste metal, enquanto as raízes foram as que apresentaram a menor concentração.

**Quadro 7.10.** Concentração média de cobre nas diferentes estruturas da planta, regime hídrico e ciclo vegetativo, em mg.kg<sup>-1</sup>.

Estrutura da planta	Regime hídrico	1º Ciclo vegetativo			2º Ciclo vegetativo		
		Controlo	ARCuI	ARCuII	Controlo	ARCuI	ARCuII
Caules	950mm	2,83 ± 0,57	4,88 ± 1,28	5,74 ± 3,36	2,94 ± 1,42	1,24 ± 1,24	2,60 ± 1,03
	475mm	5,39 ± 1,11	5,16 ± 2,49	3,14 ± 0,29	3,99 ± 0,74	2,65 ± 0,54	4,72 ± 1,65
	238mm	9,16 ± 2,69	7,23 ± 4,36	3,26 ± 0,36	5,48 ± 1,11	4,73 ± 1,26	3,15 ± 0,32
Folhas	950mm	7,93 ± 0,77	7,01 ± 0,51	10,4 ± 3,7	5,02 ± 0,89	2,90 ± 0,03	6,49 ± 1,42
	475mm	7,12 ± 0,00	8,95 ± 1,88	22,4 ± 2,7	5,54 ± 2,52	5,12 ± 0,00	7,17 ± 1,49
	238mm	4,28 ± 0,34	12,4 ± 3,9	18,6 ± 0,9	5,27 ± 1,16	6,49 ± 1,71	8,15 ± 1,03
Raízes	950mm	-	-	-	5,83 ± 0,56	16,6 ± 7,6	27,0 ± 12,6
	475mm	-	-	-	4,16 ± 0,30	8,01 ± 0,40	16,6 ± 8,2
	238mm	-	-	-	5,33 ± 0,52	8,61 ± 1,49	7,61 ± 2,77
Rizomas	950mm	-	-	-	3,40 ± 0,65	6,38 ± 0,84	10,9 ± 4,0
	475mm	-	-	-	4,48 ± 0,09	4,72 ± 1,27	8,07 ± 0,46
	238mm	-	-	-	4,93 ± 0,17	6,42 ± 2,75	9,55 ± 3,97

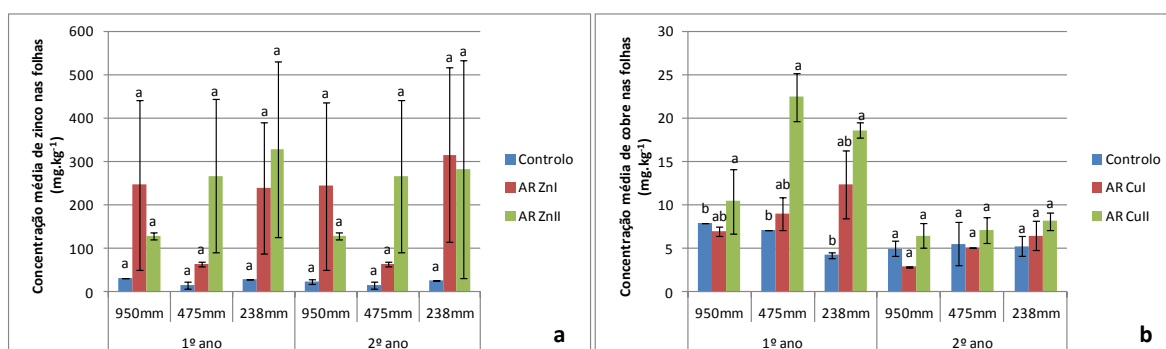
A concentração de cobre verificada nos caules (quadro 7.10) também não variou com o regime hídrico aplicado, para os dois ciclos vegetativos, sendo a estrutura da planta a acumular a menor quantidade deste metal (cerca de 4 mg.kg<sup>-1</sup>), enquanto as raízes apresentaram uma concentração média de cerca de 15 mg.kg<sup>-1</sup>, sendo, genericamente, a estrutura que mais cobre extraiu.



Médias entre níveis de contaminação e para o mesmo nível de irrigação com a mesma letra não diferem de forma estatisticamente significativa ( $P>0,05$ ).

**Figura 7.21.** Concentração média de zinco (a) e de cobre (b) nos caules para os diferentes regimes de irrigação nos dois ciclos vegetativos.

As concentrações médias de zinco não apresentaram variações estatisticamente significativas ( $P > 0,05$ ) entre os regimes hídricos aplicados, excepto no segundo ciclo vegetativo, em que se verificou maior contaminação com 950mm. Na figura 7.21(a) é possível evidenciar uma tendência para o aumento de zinco com o aumento da concentração de zinco em todos os regimes hídricos, com significado estatístico no 1º ano. As concentrações médias de cobre não apresentaram variações estatisticamente significativas ( $P > 0,05$ ) entre os regimes hídricos aplicados nem entre contaminações, mas a figura 7.21(b) evidencia uma tendência de aumento de cobre nos caules com o aumento da concentração de cobre, no regime hídrico mais elevado do primeiro ciclo.



Médias entre níveis de contaminação e para o mesmo nível de irrigação com a mesma letra não diferem de forma estatisticamente significativa ( $P>0,05$ ).

**Figura 7.22.** Concentração média de zinco (a) e de cobre (b) nas folhas para os diferentes regimes de irrigação nos dois ciclos vegetativos.

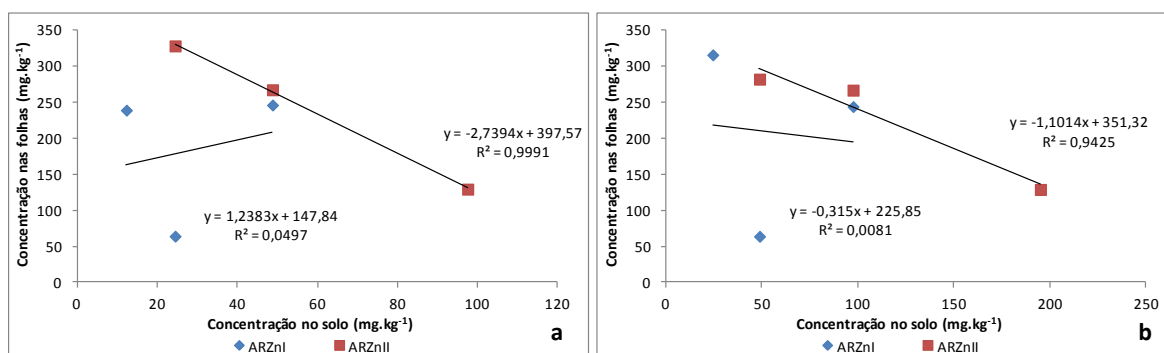
A figura 7.22b mostra uma tendência de acumulação de cobre nas folhas com o aumento da contaminação de cobre, sobretudo no primeiro ciclo vegetativo onde as diferenças são estatisticamente significativas entre contaminações. No segundo ciclo vegetativo, apesar de não se terem apurado diferenças estatisticamente significativas, também existe uma tendência de acumulação de cobre nesta estrutura com o aumento da contaminação de cobre.

As folhas foram a estrutura que apresentou a maior acumulação de zinco, sugerindo, por comparação com o controlo e com as outras estruturas da planta, que o zinco apresenta boa mobilidade e é enviado para a fracção aérea das plantas, com maior relevância nas folhas, mas o rizoma também apresentou uma elevada concentração de zinco. O zinco é absorvido predominantemente como um catião divalente ( $Zn^{2+}$ ), e translocado para as estruturas aéreas como ião livre (Wild, 1992). A seiva do floema pode apresentar concentrações de zinco relativamente altas. É um componente integral de estruturas enzimáticas, sendo provavelmente complexado com compostos orgânicos de baixo peso molecular (Barker e Pilbeam, 2007).

Estes resultados vão ao encontro dos resultados obtidos por Marmioli *et al.* (2005), que já tinham identificado as folhas, mais concretamente os vacúolos dos tricomas e as células do mesófilo, como o local preferencial de acumulação deste metal. Kabata-Pendias (2011) apresenta os cloroplastos como o reservatório preferencial para o zinco, a par dos fluídos vacuolares. A mesma autora apresenta para as gramíneas variações de zinco que oscilam entre os 12 e os 47 mg.kg<sup>-1</sup>. No presente ensaio foram obtidas variações de zinco entre 16,3 e 357 mg.kg<sup>-1</sup>. É importante salientar dois aspectos que justificam a diferença entre as gamas de concentrações apresentados por Kabata-Pendias e a gama de concentrações obtidas no presente ensaio: a) a gama de valores de concentração de zinco obtida apresenta desvios padrão particularmente elevados, influenciando grandemente os resultados; b) os resultados apresentados pela autora não são específicos para o *Arundo* e também não é apresentada a referência temporal em estudo.

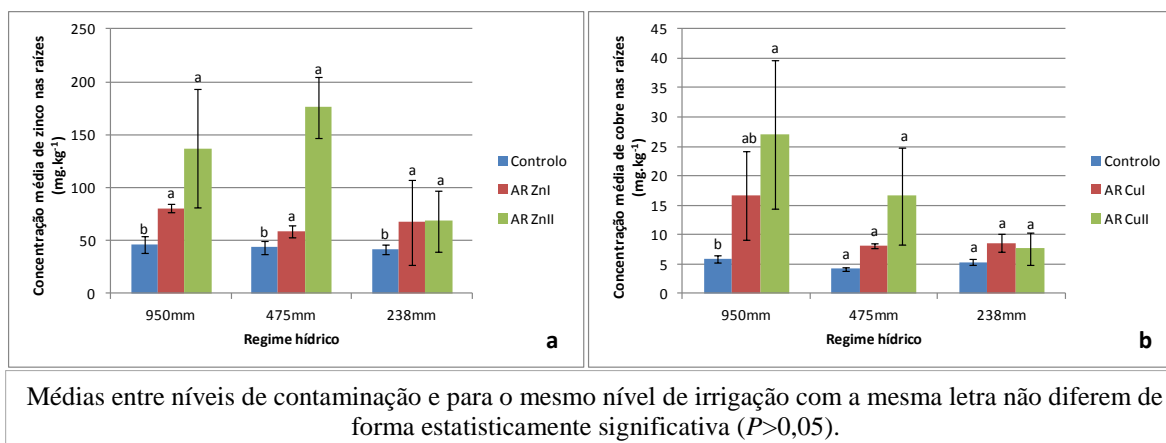
Bonanno (2012) obteve resultados muito inferiores aos verificados neste ensaio. Partindo de uma concentração de zinco de 1,40 µg.L<sup>-1</sup> na água e de 271 mg.kg<sup>-1</sup> no sedimento, apenas obteve uma concentração média de zinco igual a 2,11 mg.kg<sup>-1</sup> nas folhas. O mesmo autor, em 2013, voltou a realizar um ensaio semelhante onde partiu de uma concentração de zinco de 1,68 µg.L<sup>-1</sup> na água e de 294 mg.kg<sup>-1</sup> no sedimento e obteve uma concentração média de zinco igual a 2,69 mg.kg<sup>-1</sup> nas folhas. É provável que, em ambos os ensaios, a fracção biodisponível de zinco presente nos sedimentos fosse insignificante, quando comparada com a fracção total, o que pode justificar as baixas concentrações encontradas.

Uma vez que a fonte maioritária de zinco foi a água residual, determinou-se a concentração estimada acumulada anualmente no solo (quadro 7.18), pela rega com as águas residuais, e entrando em conta com a concentração de metal no afluente, o volume de água adicionado por ano, e a massa de solo no vaso. Pretende-se deste modo perceber se existe alguma relação entre o teor de zinco presente nas folhas (por ser a estrutura onde a concentração foi mais elevada) e o teor de zinco afluente ao sistema solo-planta (valor estimado). A figura 7.23 mostra a razão entre a concentração de zinco no solo (estimada) e a concentração de zinco nas folhas. A concentração de zinco no solo está diretamente relacionada com o regime hídrico aplicado, uma vez que a entrada de zinco faz-se através das águas residuais.



**Figura 7.23.** Razão entre a concentração de zinco no solo e a concentração de zinco nas folhas no primeiro (a) e segundo ciclo vegetativo (b).

A partir da figura 7.23 é possível verificar que em ARZnI não existe correlação entre a concentração de zinco nas folhas e a concentração de zinco no solo, enquanto para ARZnII existe uma correlação entre a concentração de zinco no solo e a concentração de zinco nas folhas. Estes resultados indicam que a resposta do *Arundo* apresenta maior linearidade em concentrações de zinco mais elevadas. A correlação apresentada para a ARZnII indica que há uma menor acumulação de Zn nas folhas com o aumento de Zn no solo pela rega, embora esta redução seja mais acentuada no 1º ciclo vegetativo. Estes resultados sugerem ainda que o *Arundo* tem capacidade para acumular elevadas quantidades deste metal sem apresentar efeitos tóxicos para o desenvolvimento e produção de folhas.

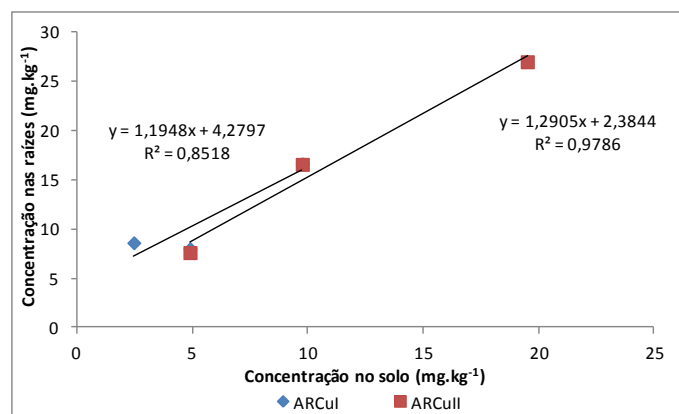


**Figura 7.24.** Concentração média de zinco (a) e de cobre (b) nas raízes para os diferentes regimes de irrigação nos dois ciclos vegetativos.

A acumulação de zinco e de cobre aumentaram de forma estatisticamente significativa com o aumento da contaminação ( $P = 0,006$  e  $P = 0,005$  para zinco e cobre, respectivamente) e, no caso do cobre, também se verificou um aumento da acumulação com o aumento do regime hídrico ( $P = 0,013$ ).

Apesar dos processos que envolvem a retenção do cobre pelas raízes ainda não estarem totalmente compreendidos, Kabata-Pendias (2011) observou a elevada capacidade que as raízes apresentam para reter o cobre, que permanece imóvel nas paredes celulares, impedindo o transporte para as restantes estruturas da planta, quer em situações de excesso ou em escassez deste metal. A baixa mobilidade nas plantas faz com que este metal se concentre sobretudo nos tecidos das raízes e das folhas, provocando deficiências de cobre nos órgãos mais jovens. A mesma autora refere que a concentração média de cobre nas gramíneas varia entre 1,1 e 33,1 mg.kg<sup>-1</sup>. Turnau *et al.* (2005), sugerem que os fungos micorrízicos arbusculares, encontrados em 90% das raízes das plantas, parecem ser eficientes na remoção de cobre, devido à produção da proteína glomalina. Na figura 7.24 verifica-se não existirem diferenças estatisticamente significativas na concentração de zinco entre os regimes hídricos mas no caso do cobre, este varia de forma directa com o regime hídrico aplicado, sendo a única estrutura a apresentar variação na concentração de acordo com a disponibilidade de água para a planta.

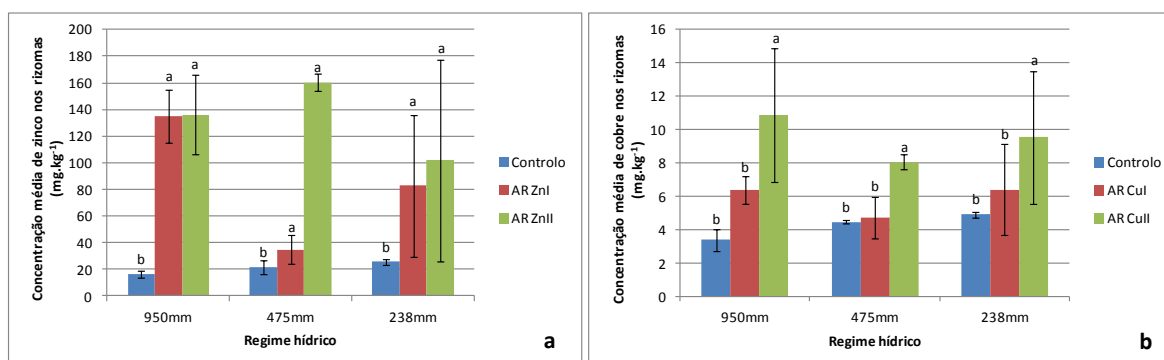
Esta variação na concentração de acordo com a disponibilidade de água para a planta está correlacionada com a disponibilidade de cobre, que entra no sistema solo-planta pela água residual, significado que a concentração disponível está directamente relacionada com o regime hídrico aplicado. A figura 7.25 mostra a razão entre a concentração de cobre estimada no solo (calculada da mesma forma que foi calculada para o zinco) e a concentração de cobre nas raízes.



**Figura 7.25.** Razão entre a concentração de cobre adicionada ao solo e a concentração de cobre nas raízes.

Contrariamente ao que se verificou para o zinco, a razão entre a concentração no solo e a concentração nas raízes foi directamente proporcional, ou seja, nas concentrações testadas, quanto mais cobre existe disponível, maior vai ser a acumulação por parte das raízes, existindo uma correlação linear entre estas duas grandezas.

Bonanno (2012) obteve, à semelhança das concentrações de zinco, resultados muito inferiores aos verificados neste ensaio. Partindo de uma concentração de cobre de  $16,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  na água e de  $104 \text{ mg.kg}^{-1}$  no sedimento, apenas obteve uma concentração média de cobre nas raízes igual a  $5,04 \text{ mg.kg}^{-1}$ . No ensaio semelhante, realizado pelo mesmo autor em 2013, partiu de uma concentração de cobre de  $22,7 \mu\text{g.L}^{-1}$  na água e de  $115 \text{ mg.kg}^{-1}$  no sedimento e obteve uma concentração média de cobre igual a  $7,42 \text{ mg.kg}^{-1}$  nas folhas. É provável que, em ambos os ensaios, a fracção biodisponível de cobre presente nos sedimentos também fosse insignificante, quando comparada com a fracção total, podendo justificar as concentrações encontradas pelo autor.



Médias entre níveis de contaminação e para o mesmo nível de irrigação com a mesma letra não diferem de forma estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ).

**Figura 7.26.** Concentração média de zinco (a) e de cobre (b) nos rizomas para os diferentes regimes de irrigação nos dois ciclos vegetativos.



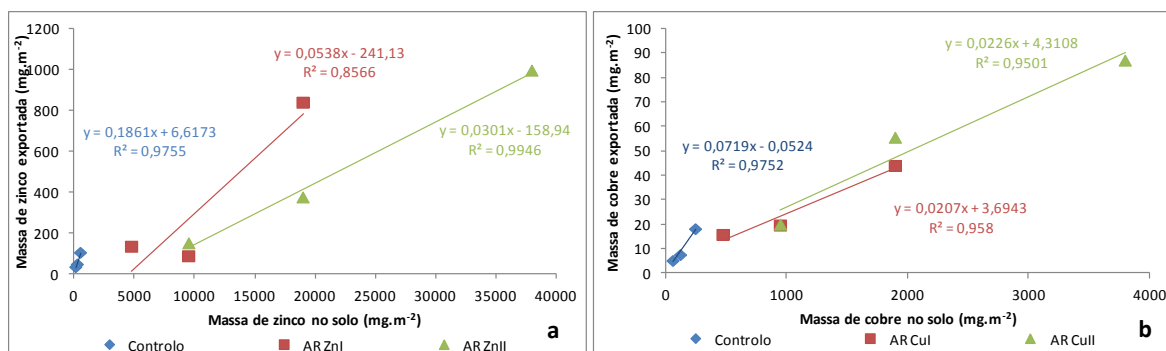
A figura 7.26 apresenta, para os rizomas, uma variação estatisticamente significativa no aumento da acumulação de zinco e de cobre com o aumento da respectiva contaminação, mas não se verificam variações estatisticamente significativas entre regimes hídricos.

Também se avaliou a interação entre a massa de zinco/cobre exportada por cada estrutura da planta e a massa estimada do metal respectivo adicionada ao solo, verificando-se que existe uma correlação linear entre a massa de zinco/cobre exportada pela biomassa (diversas fracções e total) e a massa de zinco/cobre adicionada ao solo pelas águas residuais, sendo semelhantes às correlações obtidas e apresentadas nas figuras 7.23 e 7.25. Estes resultados encontram-se no quadro 7.11.

**Quadro 7.11.** Coeficientes de correlação entre a massa de zinco/cobre exportada pela estrutura da planta e a massa estimada de zinco/cobre adicionada ao solo.

Estrutura		1º Ciclo <i>R</i>	2º Ciclo <i>R</i>			1º Ciclo <i>R</i>	2º Ciclo <i>R</i>
Caules	Controlo	0,98	0,99	Controlo	0,84	0,99	
	ARZnI	0,99	0,99	ARCuI	0,95	1,00	
	ARZnII	0,96	0,97	ARCuII	1,00	0,83	
Folhas	Controlo	0,98	0,55	Controlo	0,69	0,90	
	ARZnI	0,31	0,67	ARCuI	0,49	0,92	
	ARZnII	0,99	0,34	ARCuII	0,33	0,97	
Raízes	Controlo	-	0,88	Controlo	-	0,99	
	ARZnI	-	0,99	ARCuI	-	0,99	
	ARZnII	-	0,94	ARCuII	-	0,92	
Rizomas	Controlo	-	0,90	Controlo	-	0,91	
	ARZnI	-	0,94	ARCuI	-	0,97	
	ARZnII	-	0,98	ARCuII	-	0,95	
Parte aérea	Controlo	0,19	0,94	Controlo	0,86	0,94	
	ARZnI	0,72	0,86	ARCuI	0,81	0,94	
	ARZnII	0,89	1,00	ARCuII	0,24	0,97	
Total	Controlo	-	0,99	Controlo	-	0,99	
	ARZnI	-	0,93	ARCuI	-	0,98	
	ARZnII	-	1,00	ARCuII	-	0,97	

A figura 7.27 apresenta as correlações totais obtidas para o zinco e para o cobre com base nos resultados apresentados no quadro 7.11, verificando-se uma correlação linear para todos os ensaios de contaminação. Em relação a estas correlações, verifica-se um aumento de acumulação de Zn/Cu com o aumento da contaminação pela água de rega, o que indicia o potencial fitoremediador do *Arundo*.



**Figura 7.27.** Correlação entre a massa total de zinco (a) e de cobre (b) exportada pela planta e a massa estimada de zinco/cobre no solo.

#### 7.2.3.4 Outros parâmetros químicos

Para além do teor de fibra, do teor de cinzas e do teor de zinco e de cobre, foram analisados outros parâmetros para caracterizar a qualidade das plantas, nomeadamente o teor de azoto, o teor de fósforo e o teor de alumínio, cádmio, cálcio, chumbo, ferro, magnésio, manganês, níquel, potássio e sódio, por estrutura da planta. Os resultados obtidos encontram-se nos quadros 7.12 a 7.16.

**Quadro 7.12.** Teor médio de azoto determinado em cada estrutura da planta, por nível de contaminação, regime hídrico e ciclo vegetativo, em %ms.

Estrutura	Amostra	1º Ciclo Vegetativo			2º Ciclo Vegetativo		
		950 mm	475 mm	238 mm	950 mm	475 mm	238 mm
Caules	Controlo	0,41±0,02	0,57±0,12	0,70±0,02	0,16±0,01	0,40±0,02	0,46±0,02
	ARZnI	1,21±0,41	0,67±0,03	0,75±0,12	0,56±0,25	0,43±0,01	0,86±0,10
	ARZnII	0,72±0,13	0,71±0,16	0,78±0,06	0,43±0,08	0,60±0,01	0,63±0,14
	ARCulI	0,79±0,11	0,75±0,14	0,69±0,22	0,43±0,04	0,59±0,02	0,63±0,18
	ARCulII	0,51±0,08	1,11±0,42	0,63±0,03	0,32±0,07	0,51±0,03	0,64±0,18
Folhas	Controlo	1,12±0,08	1,51±0,34	2,00±0,15	1,59±0,00	1,41±0,10	2,07±0,12
	ARZnI	2,29±0,03	1,52±0,03	1,74±0,13	1,55±0,70	1,72±0,32	1,39±0,15
	ARZnII	2,31±0,17	1,91±0,01	1,53±0,27	1,12±0,08	1,66±0,06	1,67±0,24
	ARCulI	1,55±0,36	1,94±0,19	1,71±0,26	1,11±0,17	1,50±0,12	1,38±0,38
	ARCulII	1,65±0,17	1,68±0,15	1,69±0,06	1,77±0,48	1,41±0,03	1,84±0,09
Raízes	Controlo	-	-	-	0,09±0,01	0,11±0,01	0,19±0,01
	ARZnI	-	-	-	0,27±0,01	0,32±0,02	0,45±0,19
	ARZnII	-	-	-	0,26±0,05	0,47±0,11	0,30±0,03
	ARCulI	-	-	-	0,28±0,02	0,23±0,03	0,51±0,06
	ARCulII	-	-	-	0,26±0,06	0,36±0,10	0,70±0,11
Rizomas	Controlo	-	-	-	0,50±0,02	0,91±0,06	1,09±0,08
	ARZnI	-	-	-	1,04±0,39	0,51±0,01	1,24±0,61
	ARZnII	-	-	-	0,77±0,26	1,34±0,24	1,70±0,66
	ARCulI	-	-	-	1,32±0,42	1,94±0,13	1,48±0,39
	ARCulII	-	-	-	1,41±0,11	1,68±0,33	1,15±0,07

A estrutura que apresentou a maior acumulação de azoto nos dois ciclos vegetativos foi as folhas, enquanto os caules apresentaram a concentração mais baixa, sobretudo no segundo ciclo vegetativo, onde a concentração diminuiu, comparativamente ao primeiro ciclo. Resultados semelhantes foram obtidos para o fósforo, com as folhas a acumular o maior teor e a verificar-se a mesma variação entre o primeiro e o segundo ciclo vegetativo. Esta maior acumulação no primeiro ciclo vegetativo poderá dever-se à correlação inversa com a produtividade, já identificada para os teores de cinzas. No 2º ciclo, a maior produção tem um efeito “diluidor” nos teores de N e P. Observa-se, igualmente, uma tendência para o aumento dos teores em N na biomassa (mas não em P) com a rega com as águas residuais. Este aumento deve-se à qualidade das águas residuais, uma vez que contêm teores interessantes, do ponto de vista nutricional para as plantas, em azoto amoniacal, sendo este componente das águas utilizado pelo *Arundo* como elemento nutritivo.

O azoto e o fósforo são elementos chave no metabolismo das plantas, sendo os nitratos e os ortofosfatos as formas principais de absorção de azoto pelas plantas. Enquanto os primeiros são armazenados em vacúolos e posteriormente reduzidos para serem utilizados na síntese de proteínas e outros compostos orgânicos, os segundos são rapidamente combinados em moléculas orgânicas, estando envolvido no armazenamento e transferência de energia da planta (ADP e ATP) (Barker e Pilbeam, 2007).

**Quadro 7.13.** Teor médio de fósforo determinado em cada estrutura da planta, por nível de contaminação, regime hídrico e ciclo vegetativo, em %ms.

Estrutura	Amostra	1º Ciclo Vegetativo			2º Ciclo Vegetativo		
		950 mm	475 mm	238 mm	950 mm	475 mm	238 mm
Caules	Controlo	0,08±0,01	0,08±0,01	0,12±0,03	0,08±0,01	0,08±0,01	0,12±0,03
	ARZnI	0,15±0,05	0,07±0,01	0,08±0,01	0,05±0,01	0,03±0,01	0,10±0,03
	ARZnII	0,10±0,01	0,06±0,01	0,08±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01	0,03±0,01
	ARCuI	0,08±0,02	0,05±0,01	0,04±0,01	0,08±0,02	0,08±0,01	0,05±0,02
	ARCuII	0,04±0,01	0,09±0,03	0,06±0,01	0,03±0,01	0,05±0,00	0,07±0,01
Folhas	Controlo	0,10±0,01	0,10±0,02	0,12±0,01	0,10±0,01	0,10±0,02	0,12±0,02
	ARZnI	0,18±0,01	0,12±0,01	0,13±0,02	0,06±0,03	0,12±0,06	0,13±0,03
	ARZnII	0,20±0,03	0,14±0,02	0,14±0,02	0,05±0,01	0,07±0,01	0,07±0,02
	ARCuI	0,13±0,02	0,14±0,01	0,13±0,02	0,05±0,01	0,06±0,01	0,06±0,03
	ARCuII	0,10±0,01	0,15±0,03	0,16±0,03	0,14±0,09	0,09±0,02	0,10±0,02
Raízes	Controlo	-	-	-	0,04±0,01	0,04±0,01	0,03±0,01
	ARZnI	-	-	-	0,08±0,05	0,04±0,01	0,12±0,04
	ARZnII	-	-	-	0,09±0,01	0,06±0,03	0,10±0,05
	ARCuI	-	-	-	0,13±0,01	0,14±0,04	0,08±0,01
	ARCuII	-	-	-	0,12±0,03	0,14±0,01	0,06±0,01
Rizomas	Controlo	-	-	-	0,07±0,01	0,08±0,02	0,18±0,03
	ARZnI	-	-	-	0,03±0,02	0,05±0,01	0,06±0,01
	ARZnII	-	-	-	0,06±0,01	0,07±0,01	0,05±0,02
	ARCuI	-	-	-	0,03±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01
	ARCuII	-	-	-	0,06±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01

O teor em metais nos caules (quadro 7.14) não apresenta variações muito significativas entre os diferentes níveis de contaminação mas o Fe, o Ca, o Al, o Mn e o Mg estão presentes no controlo em maior concentração do que nos ensaios contaminados com zinco e com cobre, sobretudo no segundo ciclo vegetativo, sugerindo que a presença do zinco ou do cobre podem dificultar a absorção destes metais nesta estrutura. As interações destes metais com o zinco e com o cobre foram identificadas por Kabata-Pendias (2011) como interações antagónicas, pelo que se justifica esta variação entre o controlo e os restantes níveis de contaminação. Relativamente ao teor de metais nas folhas (quadro 7.15), estes não apresentam variações estatisticamente significativas ( $P > 0,05$ ) entre os diferentes regimes hídricos aplicados nem entre os diferentes níveis de contaminação.

**Quadro 7.14.** Teor de metais nos caules, por nível de contaminação, regime hídrico e ciclo vegetativo, em mg.kg<sup>-1</sup> (K em g.kg<sup>-1</sup>).

Metal	Amostra	1º Ciclo Vegetativo			2º Ciclo Vegetativo		
		950 mm	475 mm	238 mm	950 mm	475 mm	238 mm
Al	Controlo	24,1±1,1	63,3±6,3	249±18	174±122	132±83	135±101
	ARZnI	163±16	37,2±9,7	45,5±13,3	29,4±6,7	30,5±10,1	39,8±3,2
	ARZnII	40,5±20,8	38,1±3,3	38,5±12,8	17,4±1,7	63,4±9,1	46,8±30,4
	ARCuI	68,6±54,9	30,2±3,3	103±80	19,8±6,4	30,6±0,3	45,0±15,3
	ARCuII	31,9±10,0	26,2±4,3	31,0±2,9	28,6±1,9	51,0±3,2	32,6±1,0
Cd	Controlo	0,04±0,01	0,08±0,01	0,04±0,02	0,03±0,03	0,19±0,08	0,19±0,04
	ARZnI	0,26±0,02	0,03±0,03	0,17±0,06	0,30±0,13	0,31±0,06	0,30±0,02
	ARZnII	0,17±0,07	0,16±0,11	<LD	0,37±0,11	0,11±0,11	0,09±0,08
	ARCuI	0,04±0,04	0,16±0,01	0,30±0,26	0,28±0,12	0,32±0,10	0,20±0,05
	ARCuII	0,22±0,12	<LD	0,05±0,05	0,36±0,04	0,37±0,05	0,19±0,06
Ca	Controlo	2850±54	2740±246	7304±1226	1984±1409	3106±2053	3414±2136
	ARZnI	2195±81	2887±1195	1259±148	1460±131	1281±67	1449±275
	ARZnII	1871±291	1119±104	1861±605	948±87	1345±2	1135±63
	ARCuI	1150±266	1002±143	2398±857	625±52	987±50	1083±65
	ARCuII	716±80	991±125	1298±201	1634±842	792±45	934±88
Pb	Controlo	<LD	<LD	0,67±0,47	1,99±1,12	2,15±0,09	3,16±0,05
	ARZnI	3,91±0,13	3,40±1,35	<LD	0,45±0,45	2,10±0,19	0,55±0,55
	ARZnII	0,72±0,72	2,00±2,00	<LD	2,34±0,35	0,37±0,37	<LD
	ARCuI	1,31±0,06	2,73±1,33	5,64±3,21	1,90±0,19	<LD	0,20±0,20
	ARCuII	1,97±1,18	4,63±1,43	1,78±0,09	1,29±0,41	0,90±0,03	0,19±0,05
Fe	Controlo	24,9±1,9	58,9±5,5	249±69	159±119	123±77	156±75
	ARZnI	123±16	38,0±6,8	41,2±9,7	55,8±26,1	39,6±16,4	34,5±9,1
	ARZnII	47,0±25,4	30,6±6,1	38,7±13,7	19,9±1,0	22,8±7,1	43,2±17,4
	ARCuI	61,5±30,8	31,2±0,6	86,6±55,2	22,3±2,1	28,1±9,6	40,0±13,5
	ARCuII	40,0±5,9	22,5±7,0	41,3±1,5	18,4±4,1	49,4±6,1	50,8±16,4
Mg	Controlo	800±102	1047±12	1434±81	831±412	1513±539	2064±141
	ARZnI	1112±87	1088±31	858±82	683±241	990±73	883±129
	ARZnII	875±31	1203±102	1175±63	841±110	857±46	917±54
	ARCuI	616±37	1094±103	1555±616	623±68	803±11	849±74
	ARCuII	599±75	918±71	1086±168	670±193	1001±94	793±19
Mn	Controlo	3,33±0,71	3,84±0,16	6,67±0,87	6,34±3,54	7,64±1,87	10,4±2,2
	ARZnI	5,07±0,40	6,46±2,38	5,55±1,11	4,60±2,56	2,64±0,06	2,83±0,34
	ARZnII	8,05±4,12	6,21±0,84	4,43±1,27	2,73±0,17	2,35±0,07	2,39±0,09
	ARCuI	5,71±1,45	5,46±0,55	11,0±7,2	1,88±0,24	2,45±0,09	2,87±0,67
	ARCuII	7,40±3,08	3,68±0,95	3,14±0,05	2,43±0,46	2,30±0,00	2,04±0,34
Ni	Controlo	2,38±0,44	1,61±0,20	0,70±0,70	0,79±0,35	0,36±0,05	0,82±0,02
	ARZnI	1,47±0,19	<LD	0,96±0,96	<LD	1,05±0,69	0,99±0,92
	ARZnII	0,86±0,86	0,91±0,04	1,33±0,54	0,54±0,54	<LD	0,99±0,80
	ARCuI	0,01±0,01	<LD	1,48±0,54	0,18±0,18	0,68±0,25	0,14±0,24
	ARCuII	0,57±0,37	0,27±0,27	0,41±0,41	1,26±1,00	1,85±0,00	0,54±0,54
K	Controlo	11,8±0,6	17,6±3,4	19,7±4,1	11,9±4,7	13,2±0,6	23,5±6,0
	ARZnI	21,8±1,2	19,6±9,8	17,2±3,6	33,8±8,6	20,4±4,8	32,3±13,5
	ARZnII	20,3±5,9	16,5±6,2	71,6±52,2	12,9±3,4	24,4±1,6	25,4±12,4
	ARCuI	9,20±2,44	11,5±1,6	48,9±17,2	13,2±5,8	17,0±1,6	60,3±15,9
	ARCuII	8,39±0,55	11,9±6,7	23,1±13,1	17,6±11,1	23,5±3,1	19,4±5,0
Na	Controlo	1075±28	797±127	1388±295	554±155	574±12	541±267
	ARZnI	1712±84	493±61	718±17	653±81	1220±325	953±357
	ARZnII	865±156	1437±664	1070±647	785±179	896±43	1019±228
	ARCuI	1078±236	2472±2134	2426±925	593±82	620±9	1295±954
	ARCuII	563±380	707±155	840±457	663±273	351±28	796±206

**Quadro 7.15.** Teor de metais nas folhas, por nível de contaminação, regime hídrico e ciclo vegetativo, em mg.kg<sup>-1</sup> (K em g.kg<sup>-1</sup>).

Metal	Amostra	1º Ciclo Vegetativo			2º Ciclo Vegetativo		
		950 mm	475 mm	238 mm	950 mm	475 mm	238 mm
Al	Controlo	320±41	283±50	298±129	122±62	61,1±8,1	316±274
	ARZnI	230±81	225±70	232±102	177±23	292±31	423±93
	ARZnII	217±72	151±10	264±79	298±9	325±126	463±175
	ARCuI	160±26	165±7	351±240	192±20	241±3	480±223
	ARCuII	145±40	289±146	285±45	344±214	304±59	416±80
Cd	Controlo	0,05±0,01	0,26±0,03	0,12±0,04	<LD	0,28±0,04	0,33±0,01
	ARZnI	0,05±0,05	0,02±0,02	0,21±0,01	0,31±0,13	0,25±0,03	0,26±0,19
	ARZnII	0,10±0,09	0,01±0,01	0,08±0,08	0,14±0,01	0,07±0,01	0,35±0,05
	ARCuI	0,20±0,01	0,11±0,04	0,17±0,09	0,20±0,00	0,33±0,05	0,29±0,03
	ARCuII	0,19±0,05	0,22±0,11	0,09±0,07	0,20±0,10	0,32±0,04	0,23±0,02
Ca	Controlo	3066±227	2785±248	4428±1106	3075±2100	854±171	2507±1301
	ARZnI	9338±141	6111±105	8038±203	3802±1377	3748±323	4706±1198
	ARZnII	7196±2271	8342±1010	7757±1900	4356±76	4984±43	4347±166
	ARCuI	5905±372	6788±1115	7044±2065	3786±599	4546±187	4676±120
	ARCuII	9386±254	6977±1077	6185±887	3769±490	4484±161	4461±671
Pb	Controlo	<LD	<LD	<LD	1,79±1,47	1,87±0,08	1,72±0,62
	ARZnI	3,12±0,38	4,17±0,52	2,71±0,06	0,15±0,15	1,00±0,15	2,25±1,19
	ARZnII	1,74±1,47	0,67±0,40	1,36±1,13	1,51±0,79	2,47±2,45	1,19±0,80
	ARCuI	0,69±0,69	2,05±0,29	1,52±1,36	0,70±0,70	0,34±0,34	0,26±0,26
	ARCuII	4,34±2,72	1,02±0,78	4,97±0,18	0,83±0,83	1,40±0,24	3,10±0,08
Fe	Controlo	26,8±1,6	59,9±5,6	145±29	98,4±39,5	56,5±21,0	261±215
	ARZnI	172±55	169±46	171±66	118±5	182±7	266±69
	ARZnII	160±50	129±4	208±83	192±2	217±72	280±77
	ARCuI	134±17	124±4	240±155	126±12	147±9	271±110
	ARCuII	103±31	204±108	190±22	211±132	194±32	264±56
Mg	Controlo	861±97	1065±13	861±121	1745±1261	811±186	1412±255
	ARZnI	1357±51	1345±37	1392±23	1192±462	1047±152	1227±79
	ARZnII	1416±278	1610±139	1330±318	1020±33	1232±81	1303±123
	ARCuI	1105±139	1319±140	1190±251	879±45	1179±85	1157±50
	ARCuII	1380±164	1434±74	1211±151	950±85	1132±52	1236±79
Mn	Controlo	3,58±0,18	3,90±0,16	3,94±0,18	15,2±1,3	4,06±0,52	14,1±5,8
	ARZnI	14,7±1,9	11,8±0,2	14,2±1,7	10,0±3,8	12,7±0,2	10,9±1,9
	ARZnII	17,8±2,9	17,2±2,6	13,7±3,4	11,7±0,3	11,8±2,0	14,4±1,5
	ARCuI	13,5±2,3	15,9±2,5	15,7±1,8	10,1±0,7	9,9±0,8	12,2±2,0
	ARCuII	22,2±5,9	15,3±0,0	11,0±0,6	9,12±1,20	10,6±1,5	11,7±0,8
Ni	Controlo	0,63±0,09	<LD	1,18±0,71	<LD	0,41±0,06	0,56±0,56
	ARZnI	2,65±0,28	3,36±0,67	0,93±0,40	<LD	0,61±0,61	0,53±0,52
	ARZnII	1,95±0,38	1,48±0,52	<LD	1,11±0,40	<LD	1,02±0,44
	ARCuI	2,59±0,47	1,15±0,29	1,59±0,50	2,15±0,88	0,62±0,29	0,76±0,76
	ARCuII	1,21±0,89	0,84±0,01	0,64±0,43	1,21±0,27	<LD	1,72±0,41
K	Controlo	12,7±0,8	17,9±3,4	12,0±3,5	25,8±6,4	12,7±1,3	11,6±3,2
	ARZnI	22,7±7,5	32,4±6,2	21,8±2,8	10,7±7,5	6,8±2,9	18,7±7,3
	ARZnII	20,2±6,1	26,2±7,4	13,3±2,5	6,14±0,89	8,02±2,03	23,1±2,6
	ARCuI	17,0±3,8	17,1±5,1	15,4±3,1	29,7±6,2	18,7±1,2	46,5±5,3
	ARCuII	17,1±1,9	16,4±6,0	14,9±2,5	26,9±2,1	6,52±0,79	8,05±1,12
Na	Controlo	1156±167	810±129	845±247	576±234	387±167	340±5
	ARZnI	729±17	2124±1273	1767±258	545±112	948±183	1158±141
	ARZnII	955±25	1334±221	2135±1164	761±63	1018±392	1196±348
	ARCuI	1713±586	2850±1283	2709±667	610±78	913±273	1127±174
	ARCuII	1203±216	3499±1378	2387±53	845±123	1017±45	1181±238

**Quadro 7.16.** Teor de metais nas raízes e nos rizomas, por nível de contaminação e regime hídrico, em mg.kg<sup>-1</sup> (Al, Fe, K em g.kg<sup>-1</sup>).

Metal	Amostra	Raízes			Rizomas		
		950 mm	475 mm	238 mm	950 mm	475 mm	238 mm
Al	Controlo	7,85±1,76	7,32±1,42	7,68±1,02	1,18±0,09	1,04±0,03	1,80±0,22
	ARZnI	9,43±0,55	9,26±0,28	10,04±0,37	1,14±0,58	0,46±0,14	0,59±0,14
	ARZnII	8,71±0,14	8,98±0,24	10,22±0,23	0,40±0,19	0,63±0,16	0,55±0,20
	ARCuI	10,19±0,30	11,05±0,90	8,35±0,22	0,72±0,32	0,18±0,03	0,32±0,25
	ARCuII	10,93±0,28	9,30±0,05	8,01±0,32	0,52±0,29	0,57±0,24	0,41±0,11
Cd	Controlo	0,22±0,01	0,06±0,05	0,48±0,04	0,10±0,03	0,20±0,02	0,27±0,09
	ARZnI	0,43±0,06	0,05±0,05	0,01±0,01	0,36±0,07	0,33±0,04	0,28±0,07
	ARZnII	0,16±0,06	0,12±0,03	0,27±0,03	0,12±0,01	0,11±0,11	0,32±0,01
	ARCuI	0,20±0,20	0,33±0,09	0,36±0,09	0,18±0,00	0,15±0,02	0,34±0,05
	ARCuII	0,33±0,14	0,28±0,05	0,20±0,03	0,19±0,02	0,30±0,02	0,12±0,12
Ca	Controlo	7711±2173	6836±1673	4778±588	1851±185	1948±232	3206±417
	ARZnI	3741±526	4179±252	4502±298	1429±505	771±81	1701±795
	ARZnII	3463±467	5106±1096	3532±768	756±3	957±38	1727±205
	ARCuI	3430±494	3614±260	2966±368	2107±902	708±38	1754±822
	ARCuII	4219±2195	3032±111	2575±163	2223±783	1816±1142	962±149
Pb	Controlo	6,95±0,87	2,49±0,98	4,23±0,40	0,86±0,86	0,34±0,34	2,00±0,72
	ARZnI	1,02±0,64	3,84±0,05	0,29±0,29	1,79±0,48	0,39±0,39	1,24±0,77
	ARZnII	3,13±0,22	1,90±0,55	0,72±0,63	0,16±0,16	<LD	1,15±0,47
	ARCuI	0,07±0,07	0,04±0,04	1,86±0,72	0,79±0,23	0,11±0,11	0,08±0,08
	ARCuII	2,37±0,95	1,67±0,12	0,50±0,07	0,04±0,04	1,14±0,20	<LD
Fe	Controlo	10,5±1,6	9,89±1,56	10,2±1,0	0,94±0,01	0,85±0,03	1,39±0,21
	ARZnI	7,80±0,47	7,55±0,00	8,43±0,38	0,89±0,43	0,37±0,10	0,41±0,14
	ARZnII	7,28±0,28	7,25±0,19	8,02±0,54	0,45±0,15	0,47±0,10	0,43±0,17
	ARCuI	8,05±0,01	8,95±0,69	6,74±0,25	0,52±0,18	0,16±0,01	0,20±0,13
	ARCuII	8,56±0,33	7,53±0,08	6,31±0,69	0,38±0,22	0,42±0,15	0,59±0,21
Mg	Controlo	3710±915	3513±780	3233±421	552±37	1636±384	1267±61
	ARZnI	1154±61	1224±25	1402±2	779±54	628±163	765±477
	ARZnII	1153±7	1257±34	1405±131	608±144	711±36	829±187
	ARCuI	1371±1	1438±88	1230±46	799±131	855±184	791±372
	ARCuII	1427±5	1337±1	1220±25	798±127	747±123	818±178
Mn	Controlo	46,1±7,2	43,4±6,3	44,8±3,5	6,36±0,08	7,06±0,02	11,2±1,2
	ARZnI	22,0±1,5	24,5±2,4	23,4±1,6	5,04±2,10	2,10±0,02	3,70±1,45
	ARZnII	21,1±1,2	21,9±0,2	23,9±0,3	2,59±0,16	3,55±0,29	3,75±0,53
	ARCuI	23,2±0,6	26,3±1,4	20,7±1,2	4,01±0,65	2,45±0,10	2,85±0,81
	ARCuII	27,1±1,1	24,3±1,5	20,4±2,2	3,47±0,26	3,11±0,56	2,71±0,34
Ni	Controlo	10,6±2,1	9,42±1,22	8,17±0,65	2,23±0,51	1,32±0,40	2,06±0,30
	ARZnI	4,50±0,12	5,35±0,57	4,94±0,52	1,65±0,09	0,30±0,30	0,99±0,38
	ARZnII	5,20±0,04	4,35±0,15	5,94±0,58	2,54±0,52	0,62±0,06	2,01±0,19
	ARCuI	4,42±0,53	5,14±0,28	3,99±0,40	1,00±0,44	0,15±0,15	0,07±0,07
	ARCuII	5,76±0,77	4,77±0,64	4,08±0,24	1,00±0,52	1,09±0,10	1,73±0,16
K	Controlo	6,15±0,40	5,76±1,52	5,81±1,77	16,1±5,3	30,5±14,2	20,7±6,0
	ARZnI	2,63±0,40	2,44±0,12	3,27±0,74	7,10±1,73	8,80±0,80	22,1±12,8
	ARZnII	7,07±1,55	5,20±1,17	5,56±1,98	28,4±7,7	7,86±2,95	13,4±6,6
	ARCuI	5,57±0,43	8,01±4,12	3,58±0,46	24,1±11,8	21,5±2,1	17,2±2,7
	ARCuII	4,42±1,88	3,93±0,92	3,49±2,95	77,5±12,0	54,6±13,5	20,8±8,1
Na	Controlo	386±75	348±51	321±42	354±213	421±12	842±140
	ARZnI	492±140	733±27	756±236	418±88	1672±826	1586±1023
	ARZnII	950±205	1093±376	1028±217	913±398	1114±323	1345±422
	ARCuI	704±127	775±70	900±48	5370±4891	741±133	1209±541
	ARCuII	1132±899	878±176	823±21	1888±1524	1837±997	939±404

O teor em metais nas raízes e nos rizomas (quadro 7.16) também não apresenta variações muito significativas entre os diferentes níveis de contaminação mas o Al, o Ca, o Fe e o Mg estão presentes no controlo em maior concentração do que nos ensaios contaminados com zinco e com cobre, sugerindo os antagonismos verificados para os caules e justificados com as interacções identificadas por Kabata-Pendias (2011) relativamente à acumulação dos metais nestas estruturas.

### **7.3 Caracterização da Qualidade do Solo Utilizado no Ensaio**

A aplicação no solo de águas residuais com o intuito de remover os seus contaminantes por fitorremediação pode, devido às suas características, contribuir para aumentar os teores matéria orgânica, macro e micronutrientes, melhorando a fertilidade do solo, e, simultaneamente, adicionar eventuais constituintes de difícil degradação, cuja reactividade poderá colocar em risco a sua utilização. Pretendeu-se, por isso, estudar, sobretudo para o zinco e para o cobre, a evolução das concentrações, mobilidade e retenção ao longo do ensaio.

O solo utilizado no ensaio de fitorremediação foi colhido no interior do *campus* da FCT/UNL, no mesmo local e data onde foram colhidos os rizomas de *Arundo* e foi utilizado na mesma proporção e características em todos os vasos. Os solos são de textura argilosa com uma densidade aparente de cerca de  $1.3 \text{ kg.dm}^{-3}$ . Deste modo, durante o ensaio, todos os rizomas estiveram sujeitos ao mesmo tipo de solo para ser possível distinguir a capacidade de fitorremediação, levada a cabo pelo *Arundo*, da capacidade de depuração que ocorre naturalmente no solo, quando exposto a diferentes concentrações dos metais em estudo. Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) factor duplo e sempre que se encontravam diferenças estatisticamente significativas, estas eram apuradas com ANOVA factor único e com teste T.

No quadro 7.17 encontram-se os resultados da caracterização química realizada ao solo antes do início do ensaio.



**Quadro 7.17.** Caracterização química inicial do solo utilizado no ensaio de fitorremediação.

Parâmetro	Expressão de resultados	Solo
Humidade	%	7,7±0,7
pH	Escala de Sorensen	7,66±0,04
Condutividade	µS.cm <sup>-1</sup>	100±5
Carbono orgânico total	mg C. kg <sup>-1</sup>	0,31±0,05
Capacidade de troca catiónica	cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup>	9,3±0,6
N total	% ms	0,029±0,000
N amoniacal	% ms	<LD
P total	% ms	0,070±0,012
Fosfatos Extraíveis	mg.kg <sup>-1</sup>	25,5±2,1
Nitritos	mg.kg <sup>-1</sup>	<LD
Nitratos	mg.kg <sup>-1</sup>	0,63±0,04
Zn	mg.kg <sup>-1</sup>	68,1±39,0
Cu	mg.kg <sup>-1</sup>	5,28±0,04
Al	g.kg <sup>-1</sup>	10,5±0,8
Cd	mg.kg <sup>-1</sup>	<LD
Ca	g.kg <sup>-1</sup>	43,2±5,2
Pb	mg.kg <sup>-1</sup>	<LD
Fe	g.kg <sup>-1</sup>	10,9±0,3
Mg	g.kg <sup>-1</sup>	1,99±0,05
Mn	mg.kg <sup>-1</sup>	59,9±1,0
Ni	mg.kg <sup>-1</sup>	8,44±0,10
K	g.kg <sup>-1</sup>	2,09±0,40
Na	g.kg <sup>-1</sup>	1,50±0,07
Hg	µg.kg <sup>-1</sup>	539±482
Cr	mg.kg <sup>-1</sup>	19,5±0,1
As	µg.kg <sup>-1</sup>	471±266

Após a caracterização química do solo e a plantação dos rizomas, cada um dos ensaios foi fertilizado de acordo com as recomendações de fertilização para o *Arundo* descritas por El Bassam (1998) e já apresentadas no capítulo da metodologia. A fertilização foi efectuada anualmente, excepto para o fósforo, cuja fertilização foi efectuada apenas no início do ensaio.

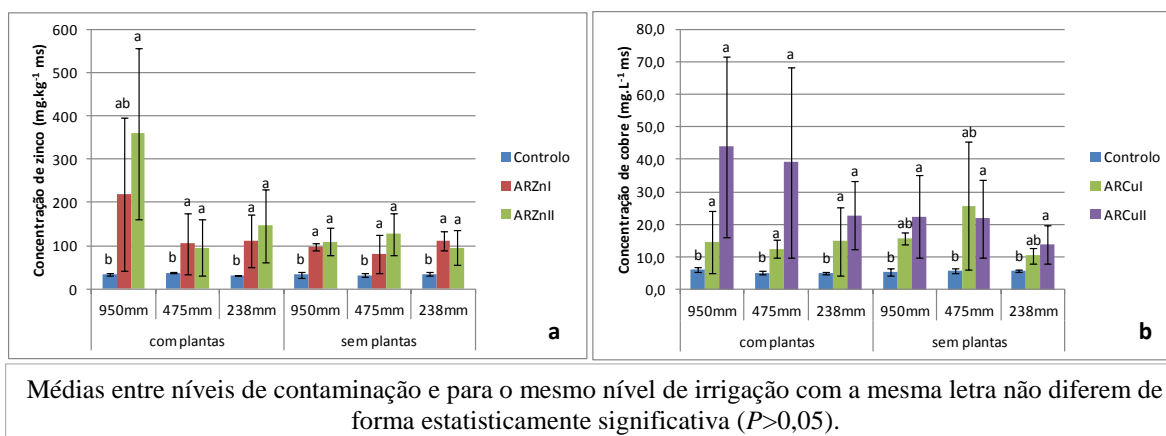
Ao longo do ensaio, os metais adicionados pela irrigação com água residual podem ter ficado acumulados no solo. O quadro 7.18 apresenta a concentração estimada de zinco e de cobre que cada ensaio apresentaria ao fim de um ano, por regime de irrigação, considerando que estes metais se distribuem uniformemente por todo o volume de solo.

**Quadro 7.18.** Concentração de zinco e de cobre adicionado anualmente ao solo, por regime hídrico.

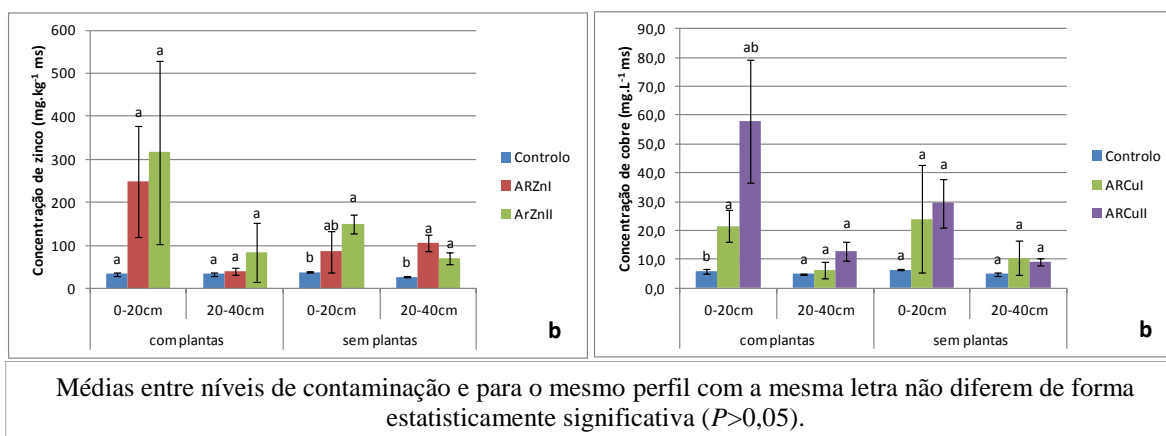
Ensaio	Regime hídrico	Concentração (mg.kg <sup>-1</sup> )
ARZnI	950mm	48,8
	475mm	24,4
	238mm	12,2
ARZnII	950mm	97,5
	475mm	48,8
	238mm	24,4
ARZCuI	950mm	4,88
	475mm	2,44
	238mm	1,22
ARCuII	950mm	9,75
	475mm	4,88
	238mm	2,44

Os valores indicados no quadro 7.18 referem-se a concentrações estimadas, levando em conta a massa total de zinco e de cobre adicionada anualmente por irrigação e a massa total de solo utilizada em cada ensaio (12 kg por vaso). A baixa mobilidade destes metais, fará com que a sua distribuição não seja uniforme, podendo acumular-se maioritariamente no perfil superior (camada 0-20 cm) e em menor concentração no perfil inferior (20-40 cm) do solo, pelo que se efectuou a determinação da concentração destes metais em cada um dos perfis definidos.

A partir da caracterização química do solo no início do ensaio (quadro 7.17) é possível verificar que este apresenta um pH ligeiramente alcalino, o que pode originar a precipitação dos metais em estudo. Determinou-se a concentração de zinco e de cobre presente em cada um dos ensaios por extracção com água-régia, para caracterizar a fracção total, por extracção com EDTA, para caracterizar a fracção biodisponível e por extracção com CaCl<sub>2</sub>, para caracterizar a fracção móvel. As figuras 7.28 a 7.33 apresentam os resultados, por regime hídrico e por perfil de solo, de cada uma das extracções realizadas.



**Figura 7.28.** Concentração total de zinco (a) e de cobre (b) no solo, por regime hídrico, nos ensaios com e sem plantas.



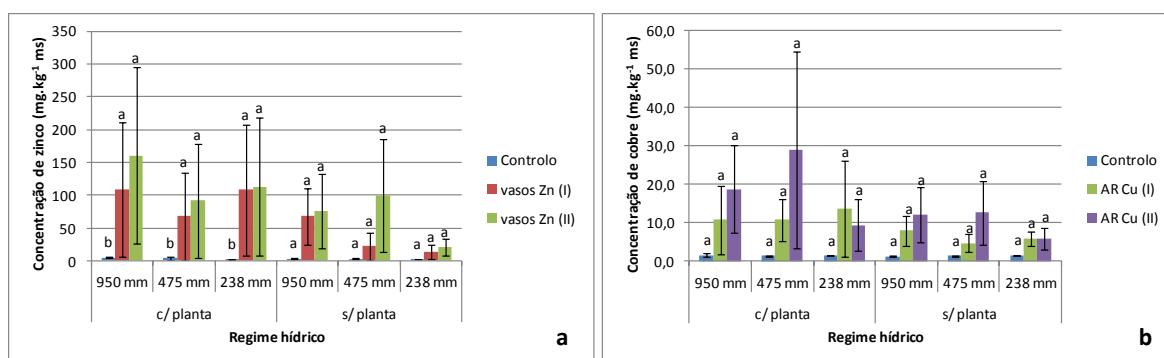
**Figura 7.29.** Concentração total de zinco (a) e de cobre (b) nos perfis superior e inferior do solo, nos ensaios com e sem plantas.

A partir dos resultados obtidos no final do segundo ciclo vegetativo, verifica-se que a concentração total de zinco e de cobre nos ensaios com e sem plantas aumenta significativamente com o nível de contaminação aplicado, sobretudo em ARZnII ( $P = 0,04$ ) e ARCuII ( $P = 0,02$ ), não se encontrando diferenças estatisticamente significativas nas variações da concentração destes metais por regime hídrico ( $P = 0,13$  e  $P = 0,30$  para o zinco e para o cobre, respectivamente). Todavia, na figura 7.28 observam-se concentrações médias de zinco e de cobre, nos vasos com plantas e na contaminação mais elevada, a variar com o regime hídrico, indicando que poderá haver uma maior acumulação de Zn/Cu com o aumento do regime hídrico aplicado (o que pode ser uma limitação associada à rega com águas residuais) e que os vasos com plantas retiveram mais zinco e mais cobre do que os vasos sem plantas (o que pode ser relacionado com o potencial fitorremediador da planta ao estabilizar no solo a contaminação oriunda dos efluentes).

Relativamente à distribuição dos metais pelos perfis superior e inferior do solo (figura 7.29), verifica-se que a acumulação de zinco e de cobre no perfil superior foi muito mais elevada que a acumulação destes metais no perfil inferior ( $P = 0,04$  e  $P = 0,02$  para zinco e para cobre, respectivamente), indicando que o zinco e o cobre ficam maioritariamente retidos no perfil superior do solo. Estes resultados estão de acordo com Kabata-Pendias (2011), que identificou a baixa mobilidade do zinco em solos com pH neutro e alcalino e que o cobre se acumula sobretudo nos primeiros centímetros do perfil do solo.

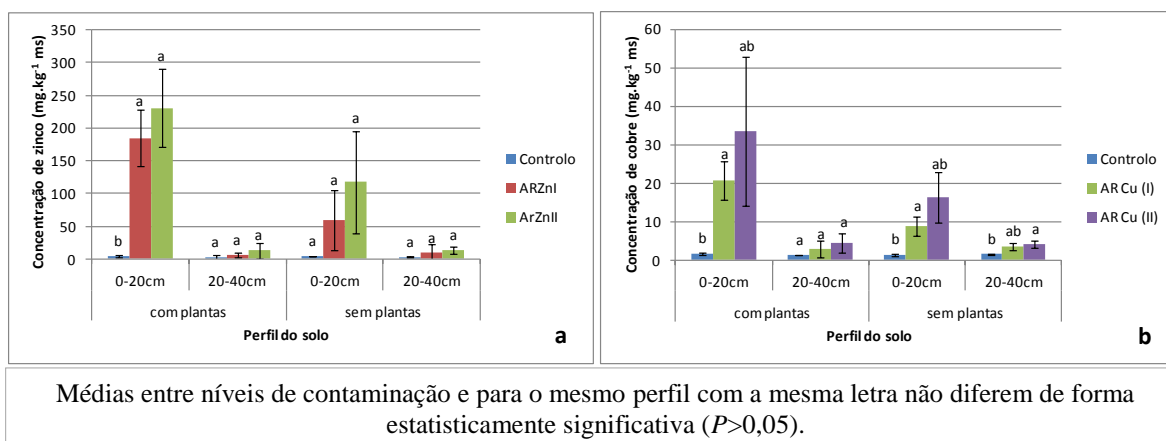
No perfil inferior apenas se encontraram diferenças estatisticamente significativas entre contaminações para zinco ( $P = 0,002$ ) nos vasos sem plantas, sendo justificadas pela maior mobilidade do zinco, relativamente ao cobre.

Apesar da concentração de zinco e de cobre ficar maioritariamente retida no perfil superior do solo, onde se encontra o rizoma do *Arundo*, este não está integralmente disponível para ser utilizado pela planta. Admitindo que a planta pode libertar exsudados para o solo, alterando o pH na vizinhança das raízes, apenas conseguirá aceder a uma fracção da totalidade dos metais que se encontram no solo (fracção biodisponível) (figuras 7.30 e 7.31).



Médias entre níveis de contaminação e para o mesmo nível de irrigação com a mesma letra não diferem de forma estatisticamente significativa ( $P > 0,05$ ).

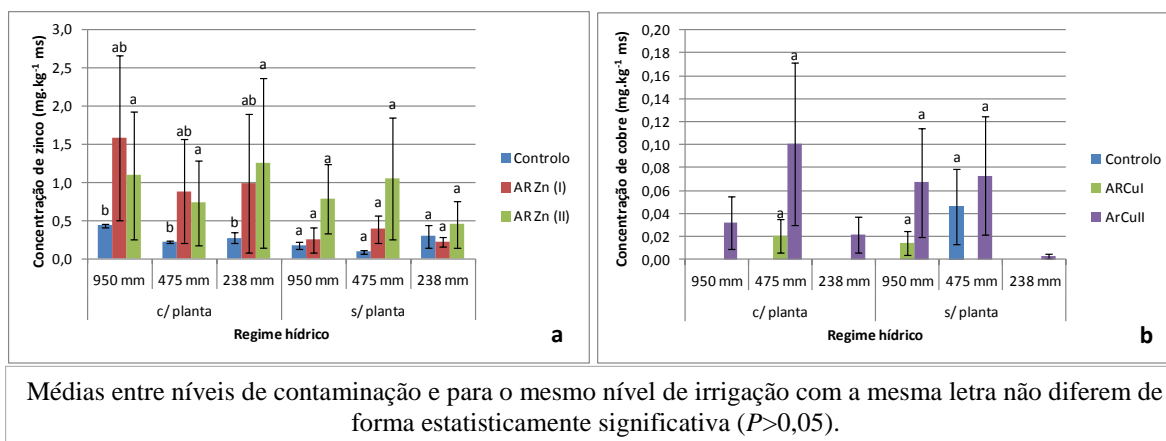
**Figura 7.30.** Concentração biodisponível de zinco (a) e de cobre (b) no solo, por regime hídrico, nos ensaios com e sem plantas, obtida após extração com EDTA 0,05M.



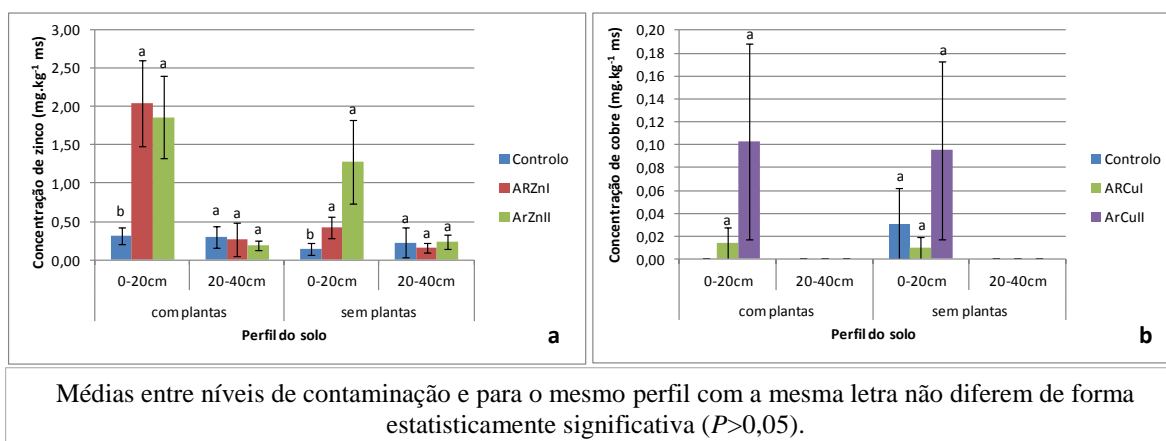
**Figura 7.31.** Concentração biodisponível de zinco (a) e de cobre (b) nos perfis superior e inferior do solo, nos ensaios com e sem plantas, obtida após extração com EDTA 0,05M.

No que diz respeito às concentrações de zinco e de cobre presentes na forma mobilizável (fracção biodisponível), não se verificam quaisquer diferenças estatisticamente significativas entre os diferentes regimes hídricos aplicados ( $P = 0,19$  e  $P = 0,58$ , respectivamente). Verifica-se também que a presença de plantas não influencia significativamente esta fracção para ambos os metais. Todavia, o zinco apresenta diferenças estatisticamente significativas entre os níveis de contaminação e o controlo ( $P = 0,04$ ) nos vasos com plantas, e a mesma tendência sem significado estatístico nos vasos sem plantas, indicando que há um aumento da fracção biodisponível no solo com a rega com águas residuais contaminadas com Zn/Cu.

Para esta fracção, as maiores diferenças foram encontradas entre os perfis de solo (figura 7.31). Quer o zinco quer o cobre apresentaram, para os vasos com plantas, diferenças estatisticamente significativas entre o perfil superior e o perfil inferior ( $P = 0,02$  e  $P = 0,01$ ), evidenciando o perfil superior como aquele que apresenta a maior concentração destes metais. Estes resultados mostram a baixa mobilidade verificada para o zinco e para o cobre, mesmo na fracção biodisponível. Embora sem significado estatístico, os vasos com plantas retiveram mais zinco e mais cobre do que os vasos sem plantas (o que pode ser relacionado com o potencial fitoremediador da planta ao estabilizar no solo a contaminação biodisponível oriunda dos efluentes).



**Figura 7.32.** Concentração móvel de zinco (a) e de cobre (b) no solo, por regime hídrico, nos ensaios com e sem plantas, obtida após extração com  $\text{CaCl}_2$  0,01M.



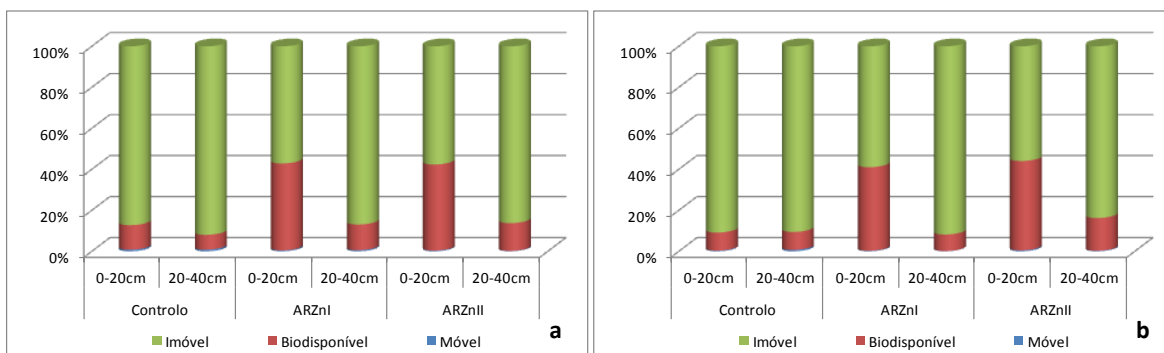
**Figura 7.33.** Concentração móvel de zinco (a) e de cobre (b) nos perfis superior e inferior do solo, nos ensaios com e sem plantas, obtida após extração com  $\text{CaCl}_2$  0,01M.

Na fracção móvel de zinco e de cobre (figuras 7.32 e 7.33), não se observam diferenças estatisticamente significativas entre os regimes hídricos ( $P = 0,16$  e  $P = 0,25$ , respectivamente) mas verificam-se diferenças estatisticamente significativas entre os níveis de contaminação nos vasos com e sem plantas. A fracção móvel de Zn é significativamente superior nos vasos regados com ARZnII. A fracção móvel de cobre é não detectável ou muito reduzida, apresentando valores superiores no perfil superior dos solos regados com ARCuII. Ambas as fracções (Zn e Cu) são vestigiais, quando comparadas com as concentrações totais daqueles metais presentes no solo.

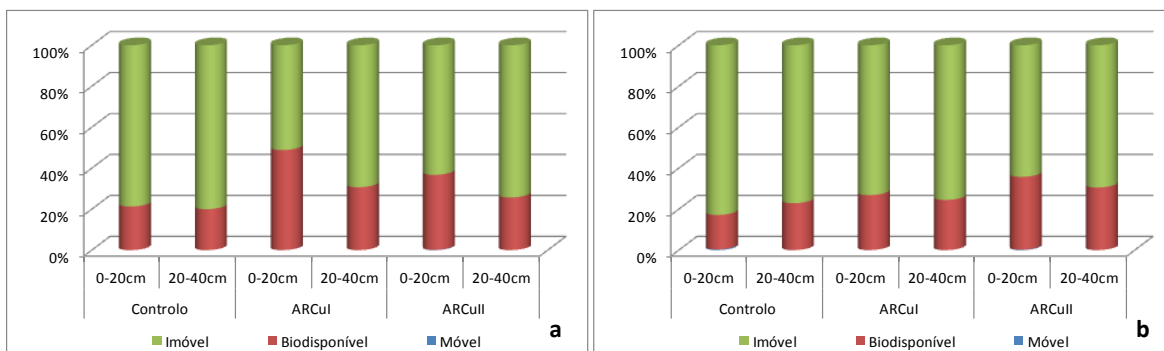
A presença da fracção móvel de zinco e de cobre nos dois perfis de solo, também apresentou diferenças estatisticamente significativas. O cobre não é detectado no perfil inferior e o zinco apresenta uma concentração no perfil inferior significativamente mais reduzida face à concentração no perfil superior. Esta reduzida concentração da fracção móvel para ambos os metais faz com que as perdas por percolação sejam praticamente inexistentes, o que poderá verificar na análise dos

percolados (cap. 7.4). Embora sem significado estatístico, os vasos com plantas retiveram mais zinco do que os vasos sem plantas (indicando o benefício associado à planta ao estabilizar no solo a contaminação móvel oriunda dos efluentes).

As figuras 7.34 e 7.35 apresentam a distribuição das fracções total, biodisponível e móvel de zinco e de cobre no perfil do solo.



**Figura 7.34.** Distribuição das fracções de zinco nos vasos com plantas (a) e sem plantas (b) por perfil de solo e nível de contaminação.



**Figura 7.35.** Distribuição das fracções de cobre nos vasos com plantas (a) e sem plantas (b) por perfil de solo e nível de contaminação.

A distribuição do zinco por perfil de solo indica claramente que o zinco biodisponível se encontra sobretudo no perfil superior (figura 7.34) mas para o cobre as diferenças não são tão evidentes (figura 7.35), verificando-se este aspecto apenas nos vasos com plantas. No entanto, a fracção imóvel é bastante superior à fracção potencialmente activa, sendo que a fracção móvel é apenas residual, justificando a concentração de zinco e de cobre encontrada nas águas de percolação.

Os resultados referentes aos restantes parâmetros químicos determinados para a caracterização do solo ao fim do segundo ciclo vegetativo encontram-se resumidos no quadro 7.19. Para os parâmetros que apresentaram diferenças estatisticamente significativas ( $P < 0,05$ ) são apresentados os resultados por regime hídrico e nível de contaminação (resultados médios entre o perfil superior

e inferior do solo), mas para os parâmetros que não apresentaram diferenças estatisticamente significativas ( $P > 0,05$ ) apenas são apresentados os valores médios de controlo, ARZnI, ARZnII, ARCuI e ARCuII obtidos para os vários regimes hídricos, contaminações e perfis.

**Quadro 7.19.** Resumo da caracterização química do solo no final do segundo ciclo vegetativo de acordo com o tipo de ensaio (com e sem plantas), regime hídrico e nível de contaminação. (\*) valor médio dos diferentes regimes de contaminação.

Parâmetro	Tipo de Ensaio	Regime Hídrico ou valor médio	Controlo	ARZnI	ARZnII	ARCuI	ARCuII
Humidade (%)	Com plantas	média			8,44±2,24*		
	Sem plantas	média			5,29±0,32*		
pH (escala Sorensen)	Com plantas	média			7,75±0,21*		
		950mm	7,14±0,31	8,21±0,40	7,93±0,16	6,58±0,15	6,37±0,23
	Sem plantas	475mm	6,70±0,30	7,81±0,20	8,12±0,04	6,27±0,02	6,39±0,17
		238mm	6,66±0,04	8,18±0,26	8,13±0,22	6,29±0,06	6,47±0,02
Condutividade ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Com plantas	950mm	384±86	230±37	266±13	296±72	352±142
		475mm	413±203	341±56	651±156	175±17	620±341
		238mm	275±44	642±220	796±224	642±4	815±362
	Sem plantas	média			774±313		
COT ( $\text{mg C} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Com plantas	média			0,34±0,10*		
	Sem plantas	média			0,36±0,08*		
Azoto total (%ms)	Com plantas	média			0,041±0,014*		
		950mm	0,039±0,001	0,068±0,002	0,054±0,000	0,031±0,011	0,012±0,006
	Sem plantas	475mm	0,038±0,003	0,068±0,021	0,061±0,014	0,015±0,003	0,018±0,000
		238mm	0,028±0,013	0,055±0,006	0,056±0,003	0,027±0,003	0,012±0,000
Fósforo total ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Com plantas	média			0,96±0,11*		
	Sem plantas	Média			0,73±0,14*		
Fosfatos extraíveis ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Com plantas	Média			252±86*		
	Sem plantas	Média			283±91*		
Nitritos ( $\text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Com plantas	Média			0,011±0,002*		
	Sem plantas	Média			0,02±0,01*		
Nitratos ( $\text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Com plantas	950mm	1,09±0,08	0,36±0,26	0,68±0,32	0,16±0,13	0,34±0,30
		475mm	1,28±0,18	0,26±0,04	2,09±0,83	0,17±0,01	0,30±0,09
		238mm	1,23±0,21	0,36±0,07	2,07±0,30	0,55±0,34	0,85±0,32
	Sem plantas	Média			0,09±0,04*		
Respiração do solo ( $\text{mg O}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Com plantas	Média			55±26		
	Sem plantas	Média			50±28		
Germes a 22 °C ( $\log \text{ufc} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Com plantas	Média			7,44±0,28		
	Sem plantas	Média			7,44±0,53		
Ensaio de Ecotoxicidade	Com plantas	Média			Não tóxico*		
	Sem plantas	Média			Não tóxico*		



**Quadro 7.19.** Resumo da caracterização química do solo no final do segundo ciclo vegetativo de acordo com o tipo de ensaio (com e sem plantas), regime hídrico e nível de contaminação (continuação). (\*) valor médio dos diferentes regimes de contaminação

Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )	Com plantas	Média	0,10±0,01*
	Sem plantas	Média	0,13±0,01*
Ca (g.kg <sup>-1</sup> )	com plantas	Média	13,0±3,5*
	Sem plantas	Média	13,9±1,5*
Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )	com plantas	Média	2,77±0,97*
	Sem plantas	Média	9,85±2,49*
Mg (g.kg <sup>-1</sup> )	com plantas	Média	1,71±0,13*
	Sem plantas	Média	2,21±0,21*
Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	com plantas	Média	8,19±2,66*
	Sem plantas	Média	10,1±1,35*
K (g.kg <sup>-1</sup> )	com plantas	Média	2,88±0,45*
	Sem plantas	Média	6,07±2,67*
Na (mg.kg <sup>-1</sup> )	com plantas	Média	440±76*
	Sem plantas	Média	682±103*
Cr (mg.kg <sup>-1</sup> )	com plantas	Média	26,2±4,2*
	Sem plantas	Média	31,9±2,1*

Nos solos, em todas as tipologias, o azoto amoniacal não foi detectado.

Para o parâmetro pH, apenas foram encontradas diferenças nos vasos sem plantas, com a contaminação de Zn a apresentar um pH ligeiramente mais elevado que os restantes ensaios. Ainda assim, este parâmetro não apresentou variações estatisticamente significativas ( $P > 0,05$ ) relativamente aos valores iniciais (quadro 7.17). Kabata-Pendias (2011) refere que a ligação do Zn ao solo é favorecida pela presença de óxidos e hidróxidos de Fe e de Al. A formação de óxidos e hidróxidos de zinco pode justificar este ligeiro aumento do pH.

No parâmetro condutividade foram apuradas diferenças entre os regimes hídricos, de tal modo que, quanto menor era o regime hídrico mais elevada era a condutividade. Estes resultados são os esperados porque existe uma tendência para o aumento de alguns sais nos vasos sem plantas, nomeadamente de sódio. Apesar dos ensaios estarem a ser regados com águas residuais ricas em metais, não existiram diferenças estatisticamente significativas para a condutividade dos solos entre níveis de contaminação.

O azoto total apresentou uma concentração mais elevada nos ensaios de zinco, nos vasos sem plantas, relativamente ao controlo e aos ensaios de cobre. Esperava-se um aumento dos teores de azoto, relativamente ao controlo, devido à irrigação com água residual, mas essa variação deveria fazer-se notar em todos os ensaios de contaminação e não apenas nos ensaios de zinco. A análise às águas de percolação mostraram um aumento da concentração de nitratos e de nitritos em ARCuI e ARCuII relativamente ao controlo e a ARZnI e ARZnII, sugerindo que a presença de Cu aumenta a percolação deste macronutriente, sob a forma de nitrato de cobre. Este resultado deve-se

provavelmente à maior solubilidade do nitrato de cobre, relativamente ao nitrato de zinco, o que justifica a perda de azoto por percolação e as reduzidas concentrações encontradas nos vasos sem plantas, comparativamente aos ensaios de contaminação com zinco.

Os nitratos também apresentaram uma variação inversamente proporcional ao regime hídrico nos vasos com plantas, ou seja, a concentração de nitratos aumenta com a diminuição do regime hídrico, sendo esse aumento mais notório com a rega com águas residuais. Este aumento de nitratos pode dever-se à diminuição da produtividade com a diminuição do regime hídrico (e consequentemente a diminuição do consumo de nitratos e acumulação nos solos) e também à redução das perdas por percolação, porque a irrigação em excesso promove a perda de nitratos por lixiviação (Hormeck *et al.*, 2011).

Relativamente aos parâmetros metálicos, apenas o Mg, o K e o Na apresentaram uma concentração mais baixa nos vasos com plantas, em comparação com os vasos sem plantas. Estes resultados também eram esperados. Se relativamente ao Mg e ao K não existem dúvidas sobre o seu papel enquanto micronutrientes essenciais, há algumas reservas em considerar o Na como um micronutriente essencial (Barker e Pilbeam, 2007), mas verifica-se uma variação entre os vasos com e sem plantas o que poderá indicar o consumo deste elemento por parte das plantas ou uma percolação mais facilitada pela libertação de exsudados que possam formar sais com o sódio e que se possam mobilizar na coluna de solo.

#### **7.4 Caracterização da Água de Percolação Obtida nos Ensaios**

Uma vez que a irrigação dos ensaios foi efectuada com águas residuais contaminadas com zinco e com cobre, poderá haver o risco desses metais atravessarem o solo e contaminarem os lençóis freáticos, assim como dos outros constituintes das águas residuais. Assim, para cada vaso foram recolhidas amostras de águas percoladas para avaliar as respectivas perdas de zinco e de cobre por percolação bem como de outros constituintes das águas residuais. A primeira recolha das águas percoladas foi efectuada no início do ensaio e as restantes com uma periodicidade semestral, de modo a avaliar a sua evolução temporal. Os parâmetros físico-químicos avaliados e os respectivos resultados encontram-se nos quadros 7.20 e 7.21. Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) factor duplo e sempre que se encontravam diferenças estatisticamente significativas, estas eram apuradas com ANOVA factor único e com teste T. Os resultados dos quadros 7.20 e 7.21 expressam o valor médio dos três regimes hídricos para os vasos com e sem plantas por não se terem encontrado diferenças

estatisticamente significativas. Nestes quadros não se consideraram os resultados do ensaio de toxicidade por não se ter registado toxicidade em nenhum dos percolados recolhidos e analisados.

Os resultados da evolução das perdas de zinco e de cobre por percolação estão apresentados nas figuras 7.36 e 7.37.

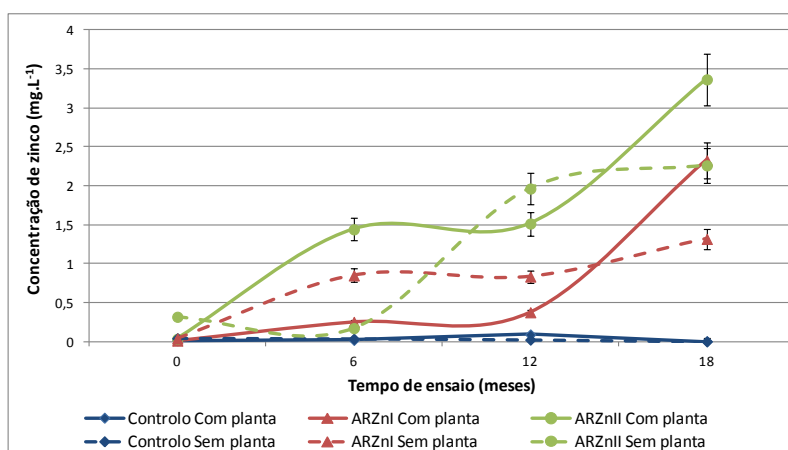
**Quadro 7.20.** Quadro resumo relativo aos parâmetros físico-químicos analisados nos diversos percolados obtidos para os ensaios contaminados com zinco.

Parâmetro	Maio de 2012			Novembro de 2012			Maio de 2013			Novembro de 2013		
	Controlo	ARZnI	ARZnII	Controlo	ARZnI	ARZnII	Controlo	ARZnI	ARZnII	Controlo	ARZnI	ARZnII
pH	7,48±0,65	7,13±0,82	6,79±0,48	7,16±0,08	7,03±0,19	7,03±0,12	7,44±0,65	7,69±0,12	7,13±0,22	7,77±0,07	7,22±0,14	7,05±0,63
Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	1,07±0,13	1,18±0,22	1,19±0,21	1,17±0,05	2,10±0,93	1,64±0,74	1,05±0,47	0,96±0,09	1,35±0,53	0,64±0,08	1,54±0,77	1,76±1,07
Nitritos (mg N.L <sup>-1</sup> )	0,02±0,00	0,05±0,01	0,13±0,02	0,21±0,16	1,30±0,53	1,42±1,23	0,01±0,01	0,17±0,05	0,13±0,02	0,02±0,01	4,29±2,55	1,84±0,58
Nitratos (mg N.L <sup>-1</sup> )	0,58±0,06	1,15±0,12	2,07±0,12	6,67±2,08	26,0±15,8	26,3±23,0	4,29±1,27	11,6±1,79	18,1±3,9	0,12±0,05	9,57±3,05	17,2±5,3
Ortofosfatos (mg P.L <sup>-1</sup> )	0,08±0,01	0,13±0,01	0,19±0,02	0,28±0,03	0,35±0,12	0,40±0,35	0,09±0,01	0,31±0,17	0,32±0,02	0,02±0,01	0,12±0,09	0,08±0,02
Azoto amoniacal (mg N.L <sup>-1</sup> )	<LD	<LD	<LD	<LD	2,75±0,48	3,59±3,11	<LD	6,12±2,33	8,92±2,07	<LD	18,6±3,8	23,9±9,8
Oxidabilidade (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	2,80±0,81	14,4±3,1	15,6±3,4	2,95±0,71	4,07±0,77	3,83±1,30	2,59±2,44	9,87±1,67	12,8±1,4	13,9±6,1	9,87±3,78	8,27±6,00
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	2±0	10±5	10±2	5±0	11±4	8±7
Germes totais 22°C (log ufc/mL)	-	-	-	-	-	-	4,55±0,15	3,58±0,38	5,34±0,15	5,65±0,15	5,68±0,18	5,65±0,15
Zn (mg.L <sup>-1</sup> )	0,01±0,00	0,01±0,00	0,03±0,00	0,02±0,00	0,25±0,02	1,44±0,14	0,09±0,05	0,37±0,15	1,51±0,30	<LD	2,33±0,96	3,37±0,64
Cu (mg.L <sup>-1</sup> )	0,004±0,000	0,01±0,00	0,02±0,00	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,02±0,00	0,02±0,00
Ca (mg.L <sup>-1</sup> )	74,3±11,2	33,0±3,0	37,8±6,4	233±123	188±66	157±38	118±68	130±36	44,6±5,1	23,7±10,0	80,6±65,0	83,0±57,4
K (mg.L <sup>-1</sup> )	10,2±0,8	12,0±2,1	13,5±2,6	12,3±6,7	28,5±5,2	38,7±5,1	8,21±4,76	54,9±32,6	9,86±2,07	12,3±6,6	86,3±48,4	36,2±20,5
Na (mg.L <sup>-1</sup> )	72,2±6,3	44,8±6,8	43,1±3,2	89,8±11,2	77,9±26,9	346±193	86,1±28,1	158±32	30,0±8,2	42,4±7,7	59,1±43,5	68,0±47,5
Mg (mg.L <sup>-1</sup> )	9,86±1,29	7,67±1,02	7,71±0,84	18,9±9,8	9,91±2,28	8,85±2,74	5,73±4,11	17,9±4,8	4,60±1,00	4,70±0,40	9,15±1,82	11,6±5,11

**Quadro 7.21.** Quadro resumo relativo aos parâmetros físico-químicos analisados nos diversos percolados obtidos para os ensaios contaminados com cobre.

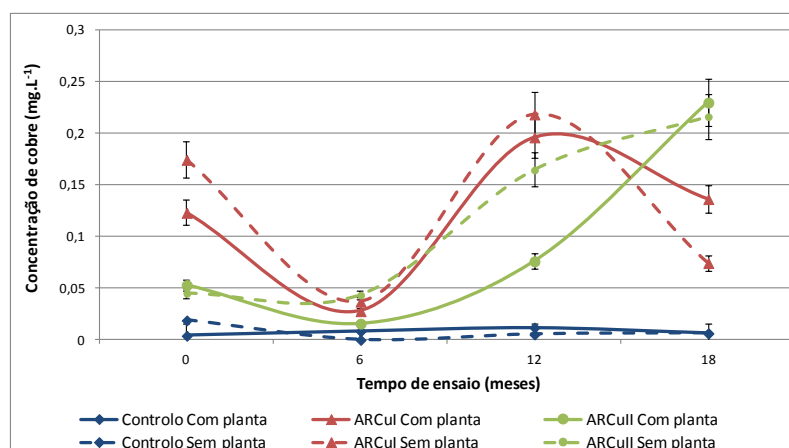
Parâmetro	Maio de 2012			Novembro de 2012			Maio de 2013			Novembro de 2013		
	Controlo	ARCuI	ARCuII	Controlo	ARCuI	ARCuII	Controlo	ARCuI	ARCuII	Controlo	ARCuI	ARCuII
pH	7,48±0,65	6,89±0,47	6,13±0,91	7,16±0,08	7,25±0,23	7,23±0,43	7,44±0,65	7,28±0,21	7,10±0,17	7,77±0,07	7,19±0,53	7,56±0,35
Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	1,07±0,13	0,79±0,08	1,46±0,15	1,17±0,05	2,17±0,81	1,71±0,86	1,05±0,47	0,86±0,22	1,61±0,45	0,64±0,08	1,63±1,33	1,56±1,20
Nitritos (mg N.L <sup>-1</sup> )	0,02±0,00	0,01±0,00	0,01±0,00	0,21±0,16	1,80±0,68	0,87±0,42	0,01±0,01	0,25±0,09	0,19±0,15	0,02±0,01	2,24±0,79	1,91±0,10
Nitratos (mg N.L <sup>-1</sup> )	0,58±0,06	0,33±0,05	0,31±0,08	6,67±2,08	25,3±23,4	33,8±23,8	4,29±1,27	7,32±1,84	11,2±9,50	0,12±0,05	19,1±7,66	20,6±3,5
Ortofosfatos (mg P.L <sup>-1</sup> )	0,08±0,01	0,79±0,07	0,28±0,06	0,28±0,03	0,39±0,27	0,33±0,13	0,09±0,01	1,20±0,92	0,25±0,10	0,02±0,01	0,46±0,08	0,31±0,07
Azoto amoniacal (mg N.L <sup>-1</sup> )	<LD	<LD	<LD	<LD	1,16±0,48	2,48±2,04	<LD	10,7±5,00	2,28±1,98	<LD	24,5±11,4	23,3±9,2
Oxidabilidade (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	2,80±0,81	19,2±1,2	34,4±4,7	2,95±0,71	3,73±1,11	3,20±0,82	2,59±2,44	9,33±1,67	15,2±2,1	13,9±6,1	8,80±4,00	10,4±2,1
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	2±0	7±3	8±3	5±0	8±3	8±0
Germes totais 22°C (log ufc/mL)	-	-	-	-	-	-	4,55±0,15	5,08±0,21	5,42±0,23	5,65±0,15	5,88±0,28	4,85±0,65
Zn (mg.L <sup>-1</sup> )	0,01±0,00	0,03±0,00	0,09±0,01	0,02±0,00	0,17±0,17	0,17±0,17	0,09±0,05	0,03±0,00	0,40±0,40	<LD	0,10±0,10	0,28±0,22
Cu (mg.L <sup>-1</sup> )	0,004±0,000	0,12±0,04	0,05±0,01	0,01±0,01	0,03±0,03	0,03±0,03	0,01±0,01	0,20±0,05	0,09±0,09	0,01±0,01	0,14±0,02	0,23±0,01
Ca (mg.L <sup>-1</sup> )	74,3±11,2	312±54	107±18	233±123	210±63	159±51	118±68	131±24	121±44	23,7±10,0	99,2±11,7	74,2±8,0
K (mg.L <sup>-1</sup> )	10,2±0,8	8,34±2,31	5,92±0,59	12,3±6,7	17,9±5,6	21,3±10,1	8,21±4,76	9,71±1,31	28,5±21,0	12,3±6,6	52,4±12,9	53,1±26,9
Na (mg.L <sup>-1</sup> )	72,2±6,3	273±31	94,5±12,8	89,8±11,2	86,8±23,8	67,5±17,0	86,1±28,1	4,33±0,27	106±39	42,4±7,7	375±49	72,3±7,7
Mg (mg.L <sup>-1</sup> )	9,86±1,29	6,69±0,61	10,1±3,0	18,9±9,8	10,4±3,7	8,74±1,56	5,73±4,11	6,28±1,36	8,97±6,88	4,70±0,40	9,56±5,77	9,59±3,71

Através dos quadros 7.20 e 7.21 é possível observar que a variação dos parâmetros determinados foi idêntica para o ensaio de controlo, sendo as principais diferenças observadas nos ensaios onde se testaram as contaminações de zinco ou de cobre, para os parâmetros zinco e cobre, respetivamente. Efectivamente, para a maioria dos parâmetros determinados não se verificaram variações significativas com o decorrer do tempo de ensaio, mas alguns parâmetros como o azoto amoniacal, os nitritos, os ortofosfatos, o sódio e o potássio, apresentaram tendências de aumento ao longo do período de ensaio e nos ensaios contaminados com zinco e com cobre verificou-se um aumento dos valores de condutividade, de nitritos, de nitratos, de azoto amoniacal, de fosfatos, de cálcio, de potássio, de sódio e de magnésio nos percolados devido à rega com a água residual, por comparação com o controlo. Esta variação pode ser explicada pela presença daqueles elementos na água residual que foi utilizada para irrigação dos ensaios e pela respectiva acumulação no solo. Como estes elementos apresentam uma mobilidade muito elevada, estas variações vão sendo detectadas ao longo do ensaio, uma vez que o solo pode ter atingido um limite de acumulação nestes componentes.



**Figura 7.36.** Evolução das perdas de zinco por percolação nos vasos com e sem plantas.

Através da figura 7.36 é possível verificar que a concentração de zinco libertada por percolação vai aumentando com o decorrer do tempo de ensaio. Este aumento da concentração era esperado e é explicado pelo aumento da concentração que vai ocorrendo no solo, devido à rega continuada com uma água residual que contém uma concentração definida de zinco. Ainda assim, a concentração máxima percolada no final do ensaio foi de 3,37 mg.L<sup>-1</sup>, muito inferior aos 20 mg.L<sup>-1</sup> adicionados ao solo com ARZnII, indicando que praticamente todo o zinco fica retido no vaso, na fracção indisponível. Apesar da concentração de zinco encontrada ser reduzida, é importante recordar que esta se obtém através de uma percolação em 40 cm de perfil de solo, significando que estas águas de percolação poderão atingir o lençol freático com uma concentração em zinco negligenciável, não existindo o risco de contaminação deste recurso hídrico.



**Figura 7.37.** Evolução das perdas de cobre por percolação nos vasos com e sem plantas.

A figura 7.37 apresenta as concentrações encontradas para o cobre nos mesmos percolados e ao longo do tempo de ensaio. À semelhança dos valores encontrados para o zinco, a concentração de cobre encontrada também é baixa quando comparada com a concentração adicionada ao solo. A concentração máxima obtida no percolados foi  $0,23 \text{ mg.L}^{-1}$ , muito inferior aos  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  adicionados ao solo com ARCuII, indicando que praticamente todo o cobre fica retido na forma indisponível e na camada 0-20cm. Como a percolação ocorre em 40 cm de perfil de solo, também não existirá, no que respeita ao cobre, risco de contaminação das águas subterrâneas.

Através das figuras 7.36 e 7.37 também é possível verificar que os vasos com plantas perdem mais massa de zinco e de cobre do que os respectivos vasos sem plantas, sendo esta diferença mais evidente para o zinco do que para o cobre. Esta diferença poderá estar relacionada com o pH mais elevado que se verificou na caracterização dos solos para os vasos sem plantas, o que justifica uma maior retenção de zinco naqueles vasos. No entanto, estas diferenças não apresentam significado estatístico.

## 7.5 Avaliação da Fitorremediação

O potencial de fitorremediação apresentado pelo *Arundo* poderá estar associado à capacidade que a planta tem de adsorver, pelo sistema radicular, os metais presentes no solo, estabilizando e imobilizando os contaminantes que, de outro modo, poderiam ser facilmente percolados. Esse potencial pode estar também associado à libertação para o solo de exsudados e de enzimas, que podem estimular a remediação dos poluentes, através da estabilização/imobilização desses metais.

Com efeito, é sabido que o CO<sub>2</sub> libertado pela respiração do sistema radicular (e dissolvido na solução aquosa do solo e em meio básico) pode precipitar os metais da solução do solo sob a forma de carbonatos e que a libertação de exsudados pela planta pode modificar o pH da vizinhança do sistema radicular, promovendo a biodisponibilidade dos metais. Como foi referido anteriormente, o potencial de fitorremediação pode, também, estar associado à estabilização/imobilização dos metais, por fungos ou outros microrganismos, na rizosfera.

De acordo com Kausar *et al.* (2012), uma planta pode ser considerada hiperacumuladora se cumprir os seguintes critérios:

1. A concentração de metais pesados na parte aérea deve ser superior a 1 g.kg<sup>-1</sup> para Pb, Cu, As, Ni, Co e Cr e superior a 10 g.kg<sup>-1</sup> para Zn;
2. A concentração de metais pesados na parte aérea deve ser entre 10-500 vezes maior que as encontradas em outras plantas;
3. A concentração de metais pesados na parte aérea deve ser invariavelmente maior que a encontrada nas raízes;
4. O coeficiente de enriquecimento (razão entre a concentração na parte aérea e a concentração no solo) deve ser superior à unidade.

Partindo deste pressupostos, é possível avaliar se o *Arundo* pode ser considerado uma planta hiperacumuladora ou se é uma planta que tem capacidade de fitorremediação sem apresentar características de uma planta hiperacumuladora.

Através dos resultados encontrados na caracterização do solo no final do ensaio, sobretudo no que diz respeito à diferença nas concentrações de metais encontradas para os vasos com plantas e para os vasos sem plantas, verifica-se que o *Arundo* apresenta um efeito retentor/estabilizador destes metais, devido, provavelmente, aos mecanismos de fitoadsorção e fitoestabilização já mencionados.

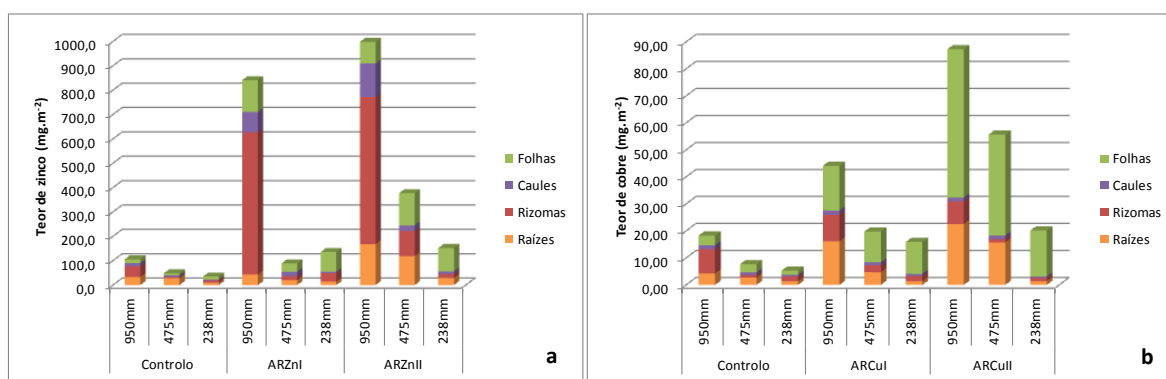
Para a avaliação da capacidade que o *Arundo* apresenta enquanto espécie fitorremediadora de metais pesados, sujeitaram-se diversos rizomas desta gramínea a dois ciclos vegetativos sob diferentes condições de irrigação com águas residuais contaminadas com zinco e, num ensaio semelhante, a águas residuais contaminadas com cobre.

Após os dois ciclos vegetativos foi determinada a massa total de zinco e de cobre que ficou armazenada em cada uma das estruturas da planta, encontrando-se os resultados obtidos na figura 7.38.



Para os resultados do primeiro ciclo, foi considerada a parte aérea da planta, incluindo a manta morta. Justifica-se a inclusão da manta morta na parte aérea porque esta era composta exclusivamente por folhas, que contribuíram igualmente para a remoção de cada um dos metais em estudo mas que entraram em senescência.

Para o segundo ciclo vegetativo, à parte aérea da planta, foram adicionadas as contribuições das raízes e dos rizomas. Na figura 7.38 estão contabilizadas as remoções acumuladas de zinco e de cobre, determinadas nos dois ciclos vegetativos.

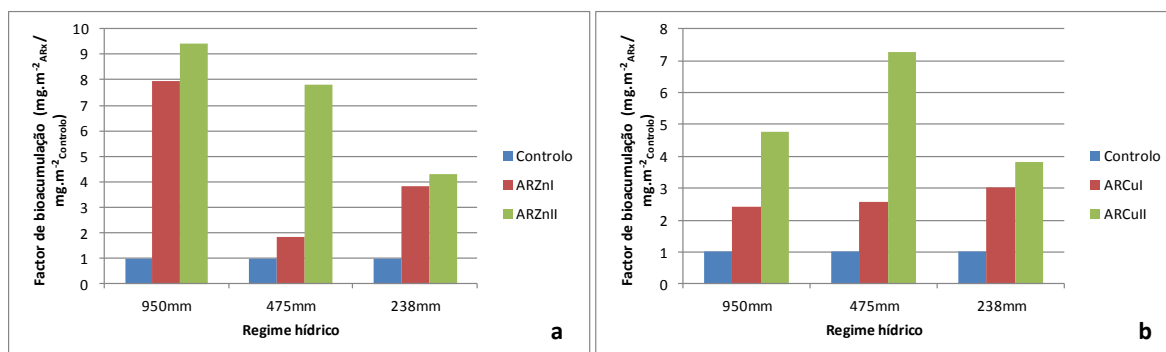


**Figura 7.38.** Teor acumulado de zinco (a) e de cobre (b), compartimentado por estrutura da planta, para cada regime de irrigação e nível de contaminação.

A figura 7.38 mostra a acentuada diferença que se verifica entre os teores de zinco encontrados no controlo e os teores de zinco encontrados em cada um dos níveis de contaminação. Verificou-se também que a acumulação de zinco e de cobre pelas plantas é directamente proporcional ao nível de contaminação aplicado e que o nível de irrigação tem um efeito significativo na acumulação destes metais, explicado pela quantidade de metal disponibilizado à planta, uma vez que a fonte da contaminação é a água residual.

A figura 7.38 indica-nos ainda que, considerando a remoção em função da área para todas as estruturas da planta, os rizomas têm um papel muito importante na acumulação do zinco por serem a estrutura que apresentou maior produtividade (apesar das folhas terem apresentado a maior concentração por massa de planta, mas para a acumulação do cobre são as folhas e as raízes as estruturas de acumulação preferenciais. Estes resultados estão de acordo com os locais de acumulação destes metais descritos por Kabata-Pendias (2011).

Considerando, ainda, a capacidade de acumulação do *Arundo* e o potencial de tratamento fitoextractor, a figura 7.39 apresenta, para o zinco e para o cobre, a razão entre o metal exportado no nível de contaminação e irrigação considerado e o metal exportado pelo controlo.

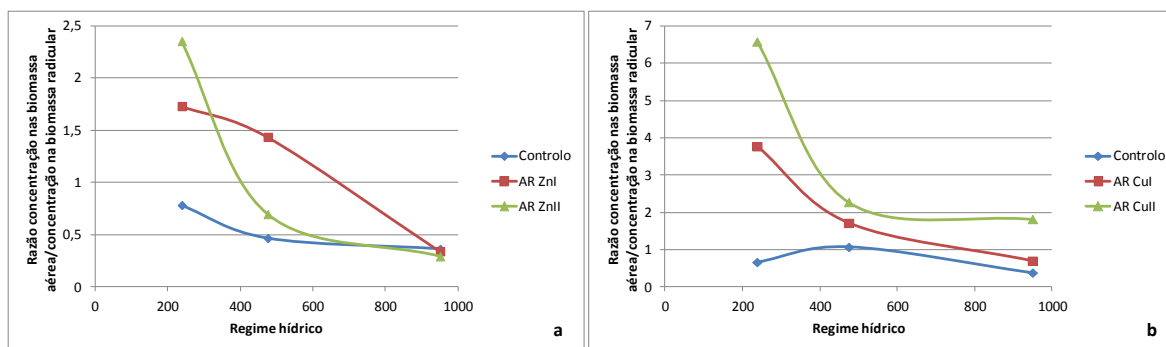


**Figura 7.39.** Factor de bioacumulação da planta por nível de irrigação no final do segundo ciclo vegetativo

O factor de bioacumulação que se encontra na figura 7.39 demonstra que o *Arundo* tem uma capacidade de exportar zinco nove vezes superior à quantidade exportada na ausência de contaminação, mas que esta capacidade vai diminuindo com a diminuição do nível de irrigação. Ainda assim, no nível de irrigação mais reduzido, essa capacidade supera quatro vezes a quantidade exportada na ausência de contaminação. Perante estes resultados, também é possível assumir que a planta consegue certamente tolerar e talvez até exportar maiores quantidades de zinco do que aquelas que foram testadas nestes ensaios.

No caso do cobre, verificou-se um factor de bioacumulação sete vezes superior ao controlo, mas a sua capacidade de exportar este metal não apresenta variações com a diminuição do regime hídrico, sugerindo que, comparativamente ao zinco, o cobre é menos móvel nos tecidos da planta e que se atingiu o limite de exportação daquele metal no teor fornecido com o regime de irrigação mais reduzido.

Apesar dos resultados demonstrarem que o coeficiente de enriquecimento máximo (valor determinado a partir da razão entre o teor de metal na parte aérea da planta e o teor de metal adicionado ao solo) obtido para o *Arundo* (0,018 para zinco em ARZnI e 0,026 para cobre em ARCulI) estar muito abaixo do que foi definido por Kausar *et al.*, (2012) para uma planta ser considerada hiperacumuladora, os factores de bioacumulação obtidos demonstram que a planta tem uma elevada capacidade para bioacumular estes metais das águas residuais e do solo nos seus tecidos. É, todavia, conveniente lembrar que estes resultados foram obtidos a partir de ensaios em vasos, contendo as limitações já mencionadas, pelo que estes resultados podem ser mais favoráveis se os ensaios forem realizados em campo, sem limitações espaciais de crescimento e desenvolvimento das raízes e dos rizomas.

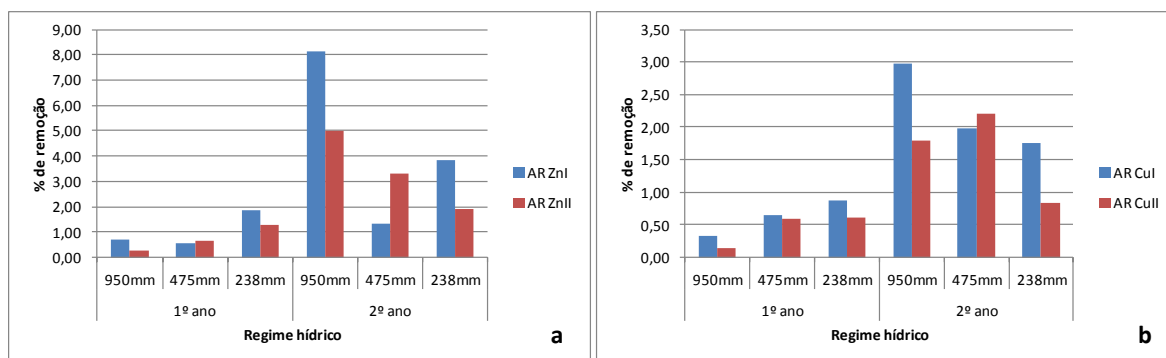


**Figura 7.40.** Razão entre a concentração obtida na biomassa aérea e a concentração obtida na biomassa radicular em zinco (a) e em cobre (b), em função do regime hídrico aplicado.

A figura 7.40 apresenta a razão entre a concentração de zinco ou de cobre obtida na biomassa aérea e a concentração do metal respectivo na biomassa radicular. Ethawat *et al.* (2014), obtiveram razões próximas de 1 em diferentes concentrações de cobre testadas. Sun *et al.* (2014), obtiveram uma razão de 0,96 para cobre e 0,60 para zinco, demonstrando que o zinco se acumula maioritariamente no sistema radicular, enquanto o cobre se fracciona entre o sistema radicular e a parte aérea. Důrešová *et al.* (2014) obtiveram uma razão abaixo de 0,25 para o zinco. Todos estes autores realizaram os respectivos ensaios submetendo as plantas a um crescimento em hidroponia, ou seja, a disponibilidade de água não era um factor limitante ao desenvolvimento da planta. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos no presente ensaio para o regime hídrico elevado (950 mm), onde se verificou que a maior acumulação de zinco ocorreu no rizoma, obtendo-se uma razão de cerca de 0,4, enquanto a maior acumulação de cobre foi encontrada nas folhas e nas raízes, em proporções mais ou menos idênticas, obtendo-se uma razão no intervalo 0,5-1,8.

A partir destes resultados conclui-se que em situações onde não existem limitações hídricas, o *Arundo* acumula o zinco preferencialmente no sistema radicular e o cobre distribui-se entre a fracção aérea e radicular e quando existem situações de *stress* hídrico, a planta acumula a maior concentração destes metais na parte aérea, o que pode ser vantajoso em locais onde existe menos águas disponível devido, por exemplo, às estações de tratamento de águas residuais servirem poucos habitantes equivalentes e, consequentemente, produzirem reduzidos volumes de águas residuais.

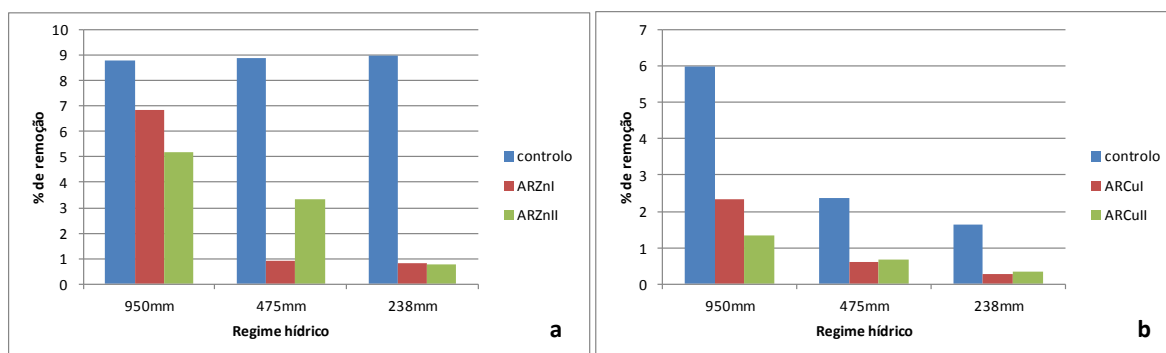
A partir dos teores de zinco e de cobre continuamente disponibilizados à planta, nos dois ciclos vegetativos, e dos resultados obtidos na acumulação total dos respectivos metais nos tecidos da planta, determinou-se a percentagem de remoção realizada pela biomassa. Os resultados encontram-se na figura 7.41.



**Figura 7.41.** Percentagem de remoção de zinco (a) e de cobre (b) pela biomassa a partir da massa total de metal adicionado por regime de irrigação e ciclo vegetativo.

Os resultados de percentagem de remoção de zinco e de cobre pela biomassa (figura 7.41) mostram que foi no segundo ciclo vegetativo que se obtiveram os melhores resultados. Todavia, no primeiro ciclo vegetativo apenas foi contabilizada a biomassa aérea, enquanto no segundo ciclo vegetativo foi contabilizada a totalidade da biomassa, incluindo o sistema radicular, pelo que essas diferenças devem ser tomadas em conta, pois as raízes e os rizomas só poderão ser contabilizados no ciclo vegetativo em que forem removidos, ou seja, no último ano de tratamento.

A figura 7.41 apresenta a percentagem de remoção calculada para o *Arundo*, considerando a totalidade de zinco e de cobre afluentes ao sistema. Todavia, verificou-se no capítulo dedicado à caracterização da qualidade do solo utilizado no ensaio que nem toda a massa de zinco e de cobre que entra no sistema fica disponível para ser utilizada pelas plantas. Efectivamente, apenas a fracção biodisponível é que consegue ser utilizada, pelo que também se calculou a percentagem de remoção contabilizando apenas a fracção biodisponível de cada um dos metais. A figura 7.42 apresenta a percentagem de remoção de zinco e de cobre por parte do *Arundo*, depois de descontada a fracção imóvel destes metais retida no solo.



**Figura 7.42.** Percentagem de remoção de zinco (a) e de cobre (b) considerando apenas a fracção biodisponível no solo.

Através da figura 7.42 é possível verificar que o regime hídrico condiciona a remoção de zinco e de cobre por parte da planta, obtendo-se a percentagem de remoção mais elevada no regime hídrico mais elevado. Também se incluiu nesta figura a percentagem de remoção verificada para o controlo, de modo a evidenciar o efeito do regime hídrico na percentagem de remoção. Neste caso, como o teor de zinco e de cobre presentes em cada controlo se encontram presentes de forma residual (proveniente da água da torneira e que já existia naturalmente no solo), a planta apresenta uma capacidade de remoção um pouco mais elevada (cerca de 9% para o zinco e 6% para o cobre) para o regime hídrico mais elevado. O controlo também apresentou uma diminuição da percentagem de remoção no regime hídrico intermédio e no regime hídrico reduzido, no caso do cobre, indicando, de forma genérica, que essa redução não se deve ao efeito que os metais possam ter provocado no desenvolvimento da planta mas apenas à quantidade de água que lhe foi disponibilizada.

A concentração máxima de zinco obtida para a parte aérea da planta foi de  $256 \text{ mg.kg}^{-1}$  nos caules e  $244 \text{ mg.kg}^{-1}$  nas folhas. A concentração máxima de cobre obtida para a parte aérea da planta foi de  $9,16 \text{ mg.kg}^{-1}$  nos caules e  $22,4 \text{ mg.kg}^{-1}$  nas folhas. Para o sistema radicular, a concentração máxima de zinco obtida foi de  $176 \text{ mg.kg}^{-1}$  nas raízes e de  $160 \text{ mg.kg}^{-1}$  nos rizomas. A concentração máxima de cobre obtida para o sistema radicular foi de  $27,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  nas raízes e de  $10,9 \text{ mg.kg}^{-1}$  nos rizomas. Em termos comparativos, Sun *et al.* (2014) obtiveram acumulações de zinco e de cobre particularmente mais elevadas para o *Arundo*, num ensaio em leitos de macrófitas com águas residuais provenientes de uma galvanoplastia, com a biomassa aérea a apresentar concentrações de  $4640 \text{ mg.kg}^{-1}$  de zinco e  $600 \text{ mg.kg}^{-1}$  de cobre e o sistema radicular a apresentar concentrações de  $7780 \text{ mg.kg}^{-1}$  de zinco e  $630 \text{ mg.kg}^{-1}$  de cobre.

Em termos percentuais, os rizomas acumularam 57,9% da totalidade do zinco exportado pela planta, seguido das raízes (19,1%), das folhas (12,6%) e dos caules (10,4%). Relativamente ao cobre, as raízes acumularam 55,2% da totalidade do cobre exportado pela planta, seguido dos rizomas (29,1%), das folhas (11,4%) e dos caules (4,3%). Ethawat *et al.* (2014), obtiveram resultados idênticos ao submeterem dois génotipos de *Arundo* a diferentes concentrações de cobre. Para a concentração de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  identificaram as raízes como a estrutura que mais metal acumula (53,1% da acumulação), seguido das folhas (24,4% da acumulação) e dos caules (22,5% da acumulação). Como foi um ensaio com duração de seis semanas, não está contabilizada a eventual acumulação pelo rizoma.

Através dos resultados obtidos, é possível concluir que, para as concentrações estudadas, o *Arundo* tem uma considerável capacidade de fitorremediação dos metais em estudo.

Os quadros 7.22 e 7.23 apresentam as percentagens de retenção de zinco e de cobre nos vasos com plantas e nos vasos sem plantas. Estes resultados têm em consideração a remoção efectuada pela biomassa e a adsorção nas partículas do solo. Estes valores foram obtidos comparando os teores de zinco encontrados na água de percolação com os teores de zinco adicionados pela água residual ao longo do ensaio.

**Quadro 7.22.** Percentagem de retenção de zinco nos vasos com plantas e nos vasos sem plantas, por regime hídrico e nível de contaminação, ao longo do ensaio.

Ensaio	Regime hídrico	Novembro de 2012	Maio de 2013	Novembro de 2013
Com plantas	950mm	94,1	94,9	69,9
	AR ZnI 475mm	99,2	96,0	72,7
	238mm	99,1	97,9	87,7
	950mm	99,0	94,0	86,7
	AR ZnII 475mm	87,4	92,3	80,3
	238mm	92,0	91,0	82,5
Sem plantas	950mm	99,9	93,2	92,4
	AR ZnI 475mm	76,4	89,4	88,4
	238mm	98,3	92,5	79,7
	950mm	99,0	93,5	90,6
	AR ZnII 475mm	99,8	86,8	88,9
	238mm	98,7	90,3	86,5

A partir do quadro 7.22 é possível verificar que a percentagem de retenção de zinco obtida em cada ensaio não apresenta diferenças consideráveis entre regimes hídricos nem entre níveis de contaminação. A mesma conclusão é aplicada à comparação entre os vasos com plantas e os vasos sem plantas. Poderá existir uma ligeira tendência de diminuição da retenção de zinco com a aplicação continuada de águas residuais, mas a perda desse metal por percolação é muito reduzida, tal como se observou no ponto relativo à caracterização das águas de percolação. Note-se ainda que o sistema solo-planta consegue, para a maior parte dos ensaios, retenções/remoções de zinco superiores a 90%, sendo o resultado médio de todos os ensaios de 90%.

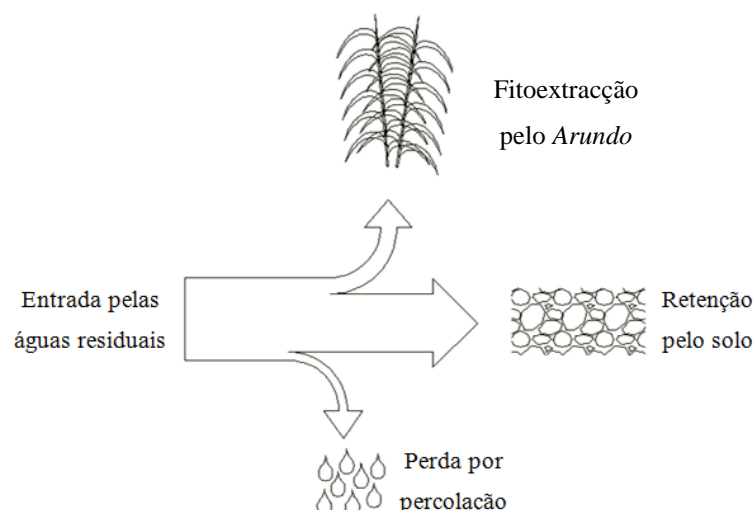
**Quadro 7.23.** Percentagem de retenção de cobre nos vasos com plantas e nos vasos sem plantas, por regime hídrico e nível de contaminação, ao longo do ensaio.

Ensaio	Regime hídrico	Novembro de 2012	Maio de 2013	Novembro de 2013
Com plantas	AR CuI	950mm	98,7	94,7
		475mm	96,6	76,6
		238mm	96,4	69,9
	AR CuII	950mm	99,4	94,5
		475mm	99,3	95,8
		238mm	98,9	98,3
Sem plantas	AR CuI	950mm	95,8	78,5
		475mm	97,5	77,5
		238mm	95,6	78,6
	AR CuII	950mm	96,2	93,6
		475mm	98,5	91,8
		238mm	98,7	90,0

Relativamente à percentagem de retenção verificada para o cobre (quadro 7.23), verifica-se que também não parecem existir diferenças significativas entre os níveis de contaminação ou entre os regimes hídricos aplicados, da mesma forma que também não se evidenciam diferenças significativas entre os vasos com plantas e os vasos sem plantas. Observa-se a mesma tendência para uma ligeira diminuição da retenção do cobre ao longo do tempo de ensaio mas, à semelhança do ensaio de zinco, também foi muito reduzida a perda deste metal por percolação. Note-se ainda que o sistema solo-planta consegue, para muitos ensaios, retenções/remoções de cobre superiores a 90%, sendo o resultado médio de todos os ensaios de 91%.

#### 7.5.1 *Balanço de massas ao ensaio de fitorremediação*

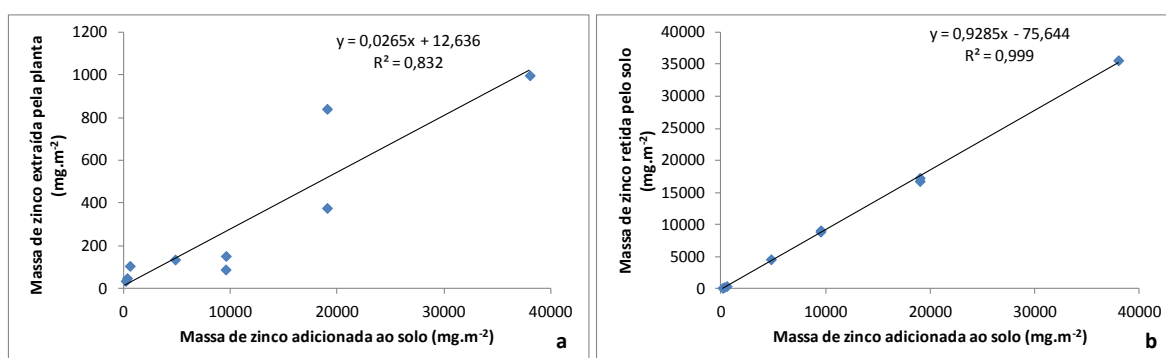
Considerando a entrada de zinco e de cobre proveniente das águas residuais, as perdas destes metais pela água de percolação e as respectivas remoções pelo *Arundo*, é possível estabelecer um balanço de massas simplificado, identificando as principais entradas e saídas de zinco e de cobre, de acordo com a figura 7.43 e os quadros 7.24 e 7.25. Para este balanço não foram consideradas as entradas de zinco ou de cobre pelos fertilizantes ou pela deposição atmosférica, nem se contabilizaram as perdas por erosão ou por extracção pela biomassa não *Arundo*, quando esta estava presente.



**Figura 7.43.** Esquema genérico do balanço de massas ao zinco e ao cobre no ensaio de fitorremediação.

**Quadro 7.24.** Balanço de massas ao zinco, por nível de contaminação e regime hídrico.

Nível de contaminação	Regime hídrico	mg.m <sup>-2</sup>				%			
		Entrada pela AR	Extraído pela planta	Saída por percolação	Retido pelo solo	Entrada pela AR	Extraído pela planta	Saída por percolação	Retido pelo solo
Controlo	950mm	521	106	40,3	375	100	20,3	7,74	72,0
	475mm	260	48,4	22,0	190	100	18,6	8,44	73,0
	238mm	130	35,3	4,70	90,4	100	27,1	3,61	69,3
ARZnI	950mm	19000	841	1390	16769	100	4,43	7,32	88,3
	475mm	9500	89,0	544	8867	100	0,94	5,72	93,3
	238mm	4760	136	64,9	4560	100	2,85	1,36	95,8
ARZnII	950mm	38000	998	1380	35622	100	2,63	3,63	93,7
	475mm	19000	377	1357	17266	100	1,98	7,14	90,9
	238mm	9520	152	292	9075	100	1,60	3,07	95,3



**Figura 7.44.** Correlação entre a massa de zinco adicionada ao solo e a massa de zinco removida pela planta (a) e retida pelo solo (b).

Verifica-se pelo quadro 7.24 que o solo dos ensaios irrigados com águas residuais contaminadas aparentam reter maior percentagem de zinco que o controlo mas essa diferença deve-se, sobretudo,



à maior percentagem de zinco que entra e que se acumula no solo. Verifica-se também que não existe grande variabilidade nas percentagens de zinco retidas pelo solo entre os diferentes regimes hídricos e que as perdas deste metal por percolação são idênticas em todos os ensaios, demonstrando que a irrigação com águas residuais ricas em zinco não constitui uma fonte de contaminação das massas de água subterrâneas por percolação. Com o aumento da contaminação verifica-se uma diminuição da percentagem acumulada na biomassa, embora em termos de valores absolutos ( $\text{mg.m}^{-2}$ ) haja um aumento com a contaminação.

A figura 7.44(a) mostra a correlação existente entre a massa de zinco adicionada ao solo pela água residual e a massa que foi removida pela planta ( $R = 0,912$ ). Na figura 7.44(b) também se verifica correlação entre a massa de zinco adicionada ao solo e a respectiva massa retida no solo ( $R = 0,999$ ).

**Quadro 7.25.** Balanço de massas ao cobre, por nível de contaminação e regime hídrico.

Nível de contaminação	Regime hídrico	$\text{mg.m}^{-2}$				%			
		Entrada pela AR	Extraído pela planta	Saída por percolação	Retido pelo solo	Entrada pela AR	Extraído pela planta	Saída por percolação	Retido pelo solo
Controlo	950mm	249	18,3	3,75	223	100	7,33	3,01	89,7
	475mm	124	7,66	1,71	113	100	6,16	2,74	91,1
	238mm	62,4	5,25	1,04	55	100	8,43	3,35	88,2
ARCuI	950mm	1900	44,1	50,6	1755	100	2,32	5,32	92,4
	475mm	950	19,8	45,9	838	100	2,08	9,67	88,2
	238mm	476	15,9	12,8	435	100	3,34	5,36	91,3
ARCuII	950mm	1900	87,2	67,2	1678	100	4,59	7,07	88,3
	475mm	950	55,7	33,1	828	100	5,86	6,97	87,2
	238mm	476	20,1	7,02	442	100	4,23	2,95	92,8

Em relação ao cobre, verifica-se, em termos percentuais, a mesma retenção de cobre nos solos do controlo e em cada um dos ensaios contaminados (quadro 7.25). Não se verificam diferenças quando a comparação é realizada entre os diferentes regimes hídricos. Estes ensaios também demonstram que a irrigação com águas residuais ricas em cobre não constitui uma fonte de contaminação das massas de água subterrâneas por percolação. Com o aumento da contaminação verifica-se uma diminuição da percentagem acumulada na biomassa, embora em termos de valores absolutos ( $\text{mg/m}^2$ ) haja um aumento com a contaminação.

A figura 7.45(a) mostra que existe correlação entre a massa de cobre adicionada ao solo pela água residual e a massa que foi removida pela planta ( $R = 0,847$ ). Na figura 7.45(b) também se verifica correlação entre a massa de cobre adicionada ao solo e a respectiva massa retida no solo ( $R = 0,999$ ).

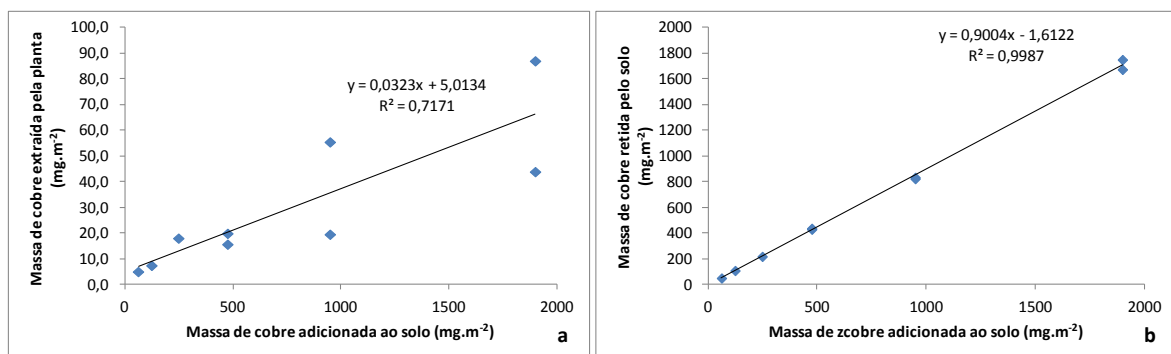


Figura 7.45. Correlação entre a massa de cobre adicionada ao solo e a massa de cobre removida pela planta (a) e retida pelo solo (b).

Os resultados das figuras 7.44 e 7.45 também demonstram que tanto o zinco como o cobre ficam maioritariamente retidos no solo, existindo apenas uma pequena fracção que consegue ser removida pela planta.

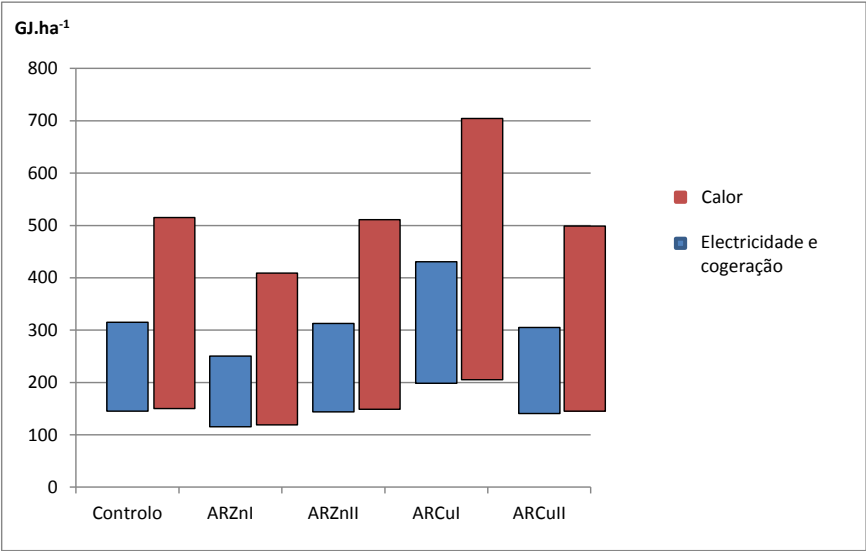
## 7.6 Avaliação do Impacte Decorrente da Reutilização de Águas Residuais Contendo Zinco ou Cobre na Produção de *Arundo donax*

O modelo de avaliação do impacte decorrente da reutilização de águas residuais contendo metais pesados na produção do *Arundo* foi desenvolvido com base nos trabalhos de Biewinga e van der Bijl (1996) e Fernando *et al.* (2010). Partindo dos pressupostos apresentados no quadro 4.6 e estabelecendo a comparação entre o controlo (irrigado com água potável) e cada um dos restantes ensaios (regados com águas residuais contaminadas com zinco ou com cobre), foram estudados diversos critérios, nomeadamente, a produção de energia, a fixação de anidrido carbónico, as emissões de gases com efeito de estufa, as emissões de compostos azotados, a depleção de recursos hídricos e minerais e outras emissões não contabilizadas nos ensaios. Todos os resultados apresentados deverão ser comparados entre si e entre o controlo a 950mm.

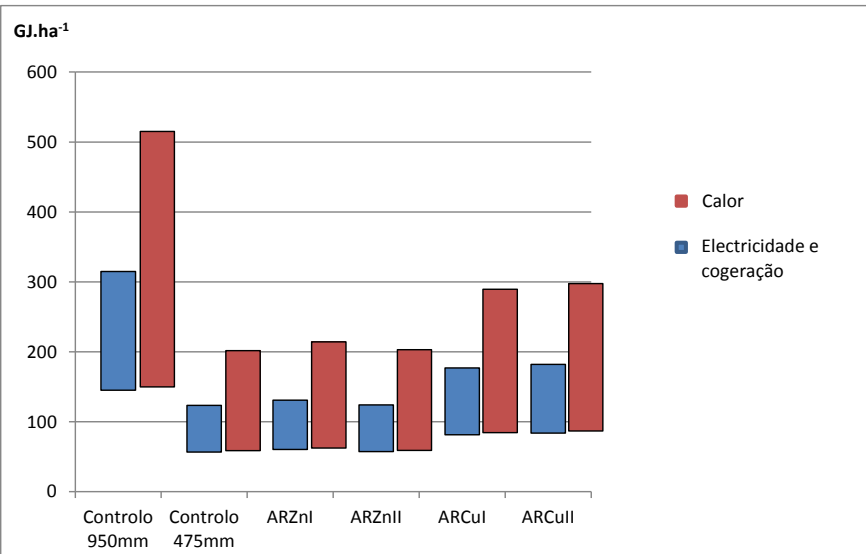
### 7.6.1 Produção de Energia

Para a avaliação energética, definiu-se que o potencial energético do *Arundo* seria a sua conversão por combustão, através de dois processos: a) produção de electricidade e calor por cogeração; b) produção de calor. Definiu-se ainda que, devido ao elevado teor em cinzas, as folhas seriam deixadas no campo e que só os caules seriam utilizados para conversão em energia. Na estimativa do balanço energético a obter em cada regime de irrigação x contaminação, utilizaram-se os dados de Cherubini *et al.* (2009). A percentagem de aumento ou diminuição de produção verificado nos ensaios com os diferentes regimes de irrigação e contaminação face ao controlo a 950mm, foi

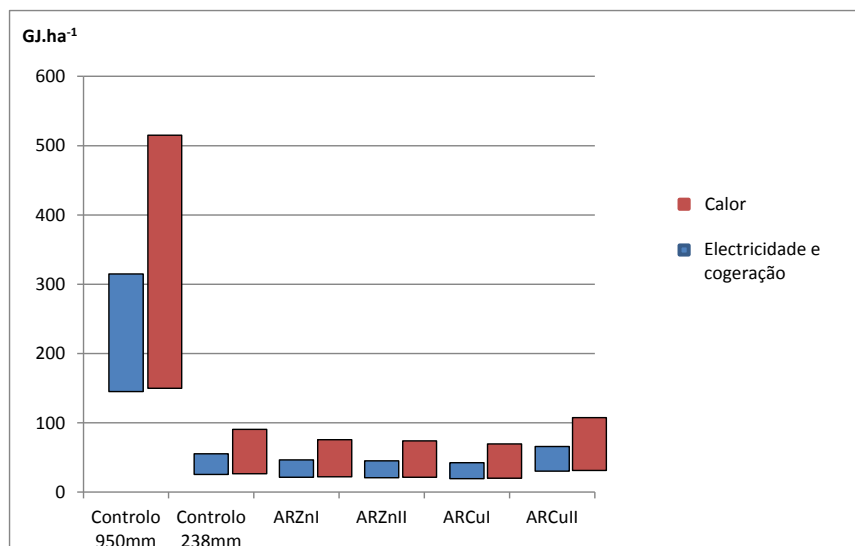
utilizada para a estimativa do balanço energético decorrente. As figuras 7.46 a 7.48 apresentam, para cada regime hídrico, a quantidade de energia que seria obtida para os diferentes ensaios, por processo de conversão e por comparação com o controlo no segundo ciclo vegetativo.



**Figura 7.46.** Quantidade de energia obtida, por processo de conversão e por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 950mm.



**Figura 7.47.** Quantidade de energia obtida, por processo de conversão e por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 475mm.



**Figura 7.48.** Quantidade de energia obtida, por processo de conversão e por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 238mm.

Verifica-se que a utilização de águas residuais apresenta, em termos de produtividade e correspondente conversão em energia, vantagens significativas. No regime hídrico mais elevado (figura 7.46), o ensaio ARCuI apresentou, conversões de energia superiores às apresentadas pelo controlo e os ensaios ARZnII e ARCuII apresentaram conversões de energia idênticas ao controlo.

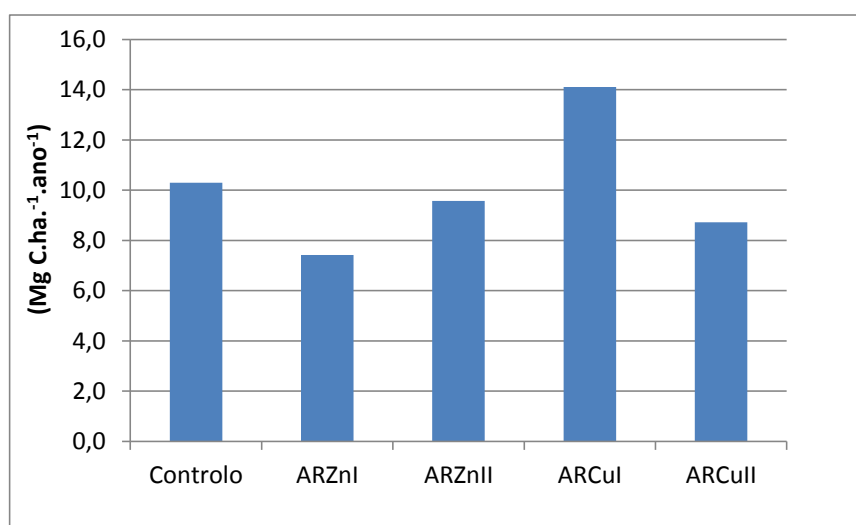
No regime hídrico intermédio (figura 7.47) todos os ensaios irrigados com água residual apresentaram conversões em energia superiores ao respectivo controlo, indicando que a presença do zinco ou do cobre (nas concentrações utilizadas) não parece constituir qualquer constrangimento ao crescimento dos caules, mas também que a água residual pode potenciar o seu desenvolvimento. Quando comparados com o controlo do regime hídrico mais elevado, estes resultados são espectralmente inferiores devido à menor produtividade que caracteriza este regime hídrico.

Resultados idênticos foram obtidos para o regime hídrico mais reduzido (figura 7.48), com o controlo a 950mm a apresentar resultados substancialmente mais elevados devido à maior produtividade dos caules. O ensaio ARCuII apresentou conversões de energia superiores ao respectivo controlo, indicando que a irrigação com águas residuais contaminadas com cobre pode potenciar o desenvolvimento dos caules, traduzindo-se num aumento da conversão energética.

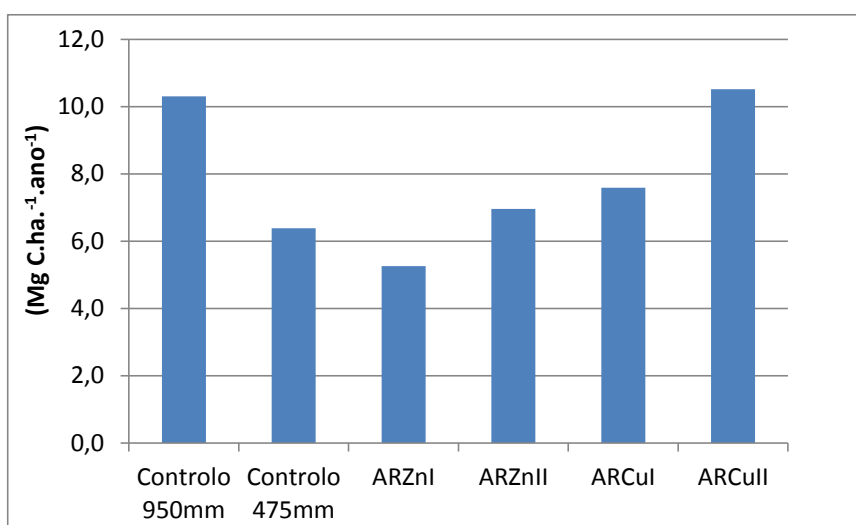
### 7.6.2 Fixação de Anidrido Carbónico

A fixação de anidrido carbónico corresponde à quantidade de CO<sub>2</sub> que é utilizado pelas plantas através do processo fotossintético e que pode ser acumulado ao longo do tempo de vida da planta. Uma vez que só foram utilizados os caules para a produção de energia, ficando as folhas no campo,

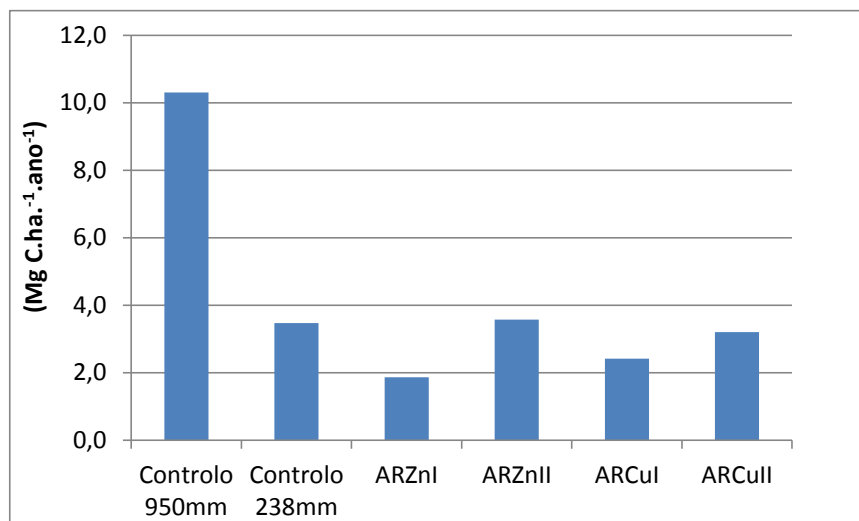
para este critério consideraram-se apenas as folhas, pois o CO<sub>2</sub> fixado pelos caules seria novamente libertado para a atmosfera pela combustão, enquanto as folhas ficariam no campo assim como o carbono por elas retido. Mais uma vez, foram consideradas as produtividades obtidas em cada ensaio e os valores correspondentes extrapolados a partir das produtividades médias obtidas por Mantineo *et al.* (2009) em campos agrícolas. A quantidade de carbono fixado foi determinada a partir dos dados obtidos por Vassilev *et al.* (2010) que apresenta para o *Arundo* uma percentagem média de carbono igual a 48,7%. As figuras 7.49 a 7.51 apresentam, para cada regime hídrico, a quantidade de carbono que seria fixado e armazenado anualmente nas folhas em cada nível de contaminação, por comparação com o controlo no segundo ciclo vegetativo.



**Figura 7.49.** Quantidade de carbono fixado pelas folhas, por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 950mm.



**Figura 7.50.** Quantidade de carbono fixado pelas folhas, por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 475mm.



**Figura 7.51.** Quantidade de carbono fixado pelas folhas, por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 238mm.

A partir dos resultados encontrados para o regime hídrico mais elevado (figura 7.49) verifica-se que o ensaio ARCuI apresenta maior quantidade de carbono fixado comparativamente ao controlo, indicando que a irrigação com águas residuais pode potenciar a produção de folhas e o respectivo aumento da actividade fotossintética, aumentando a quantidade de CO<sub>2</sub> fixado.

No regime hídrico intermédio (figura 7.50), os ensaios ARZnII, ARCuI e ARCuII fixaram mais carbono que o respectivo controlo. Apesar se não ser significativo, este último ensaio chega mesmo a apresentar maior produtividade que o controlo a 950mm, indicando, para aquele nível de contaminação, um aumento da produtividade das folhas e, consequentemente, maior fixação de CO<sub>2</sub>.

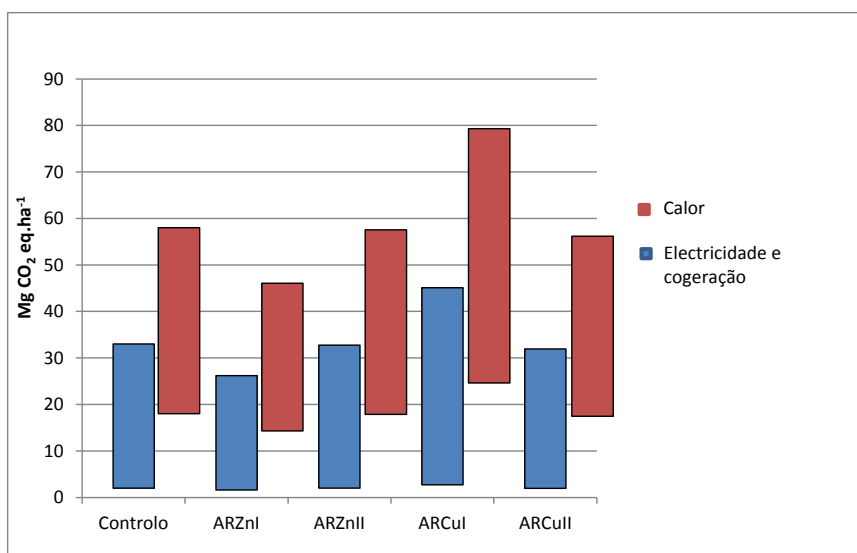
No regime hídrico mais reduzido (figura 7.51), os ensaios ARZnII e ARCuII apresentam praticamente a mesma fixação de carbono que o respectivo controlo, mas uma fixação expectavelmente mais reduzida que o controlo a 950mm devido a menor produtividade apresentada pelas folhas.

### 7.6.3 Emissões de Gases com Efeito de Estufa

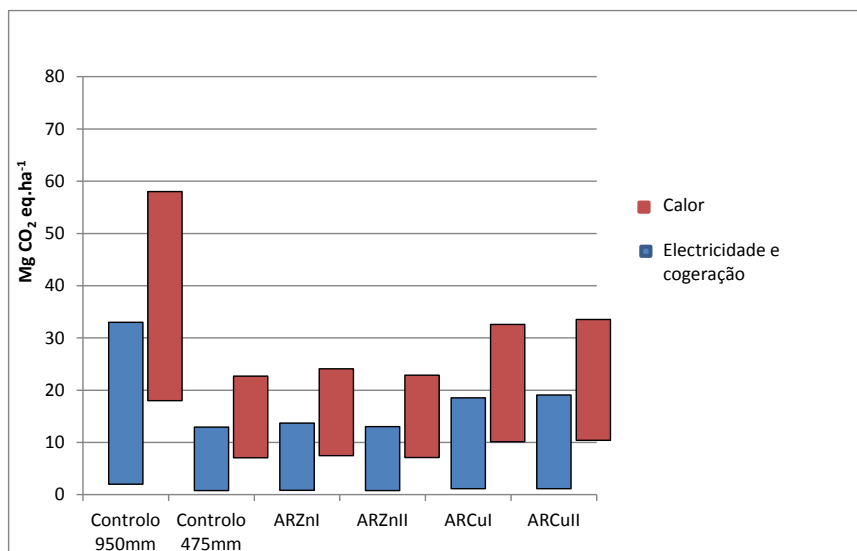
A produção de energia a partir da biomassa apresenta, do ponto de vista da emissão de gases com efeito de estufa (GEE), benefícios ambientais relativamente à utilização de combustíveis de origem fóssil. De uma forma simplista, o dióxido de carbono que é fixado pelas plantas durante o seu ciclo vegetativo é, posteriormente, libertado durante a combustão da biomassa, tornando o balanço próximo do neutro. Cherubini *et al.* (2009) refere que as emissões líquidas de GEE para produção

de uma unidade de electricidade a partir de bioenergia representam, geralmente, entre 5 % a 10 % das emissões libertadas a partir de combustíveis fósseis.

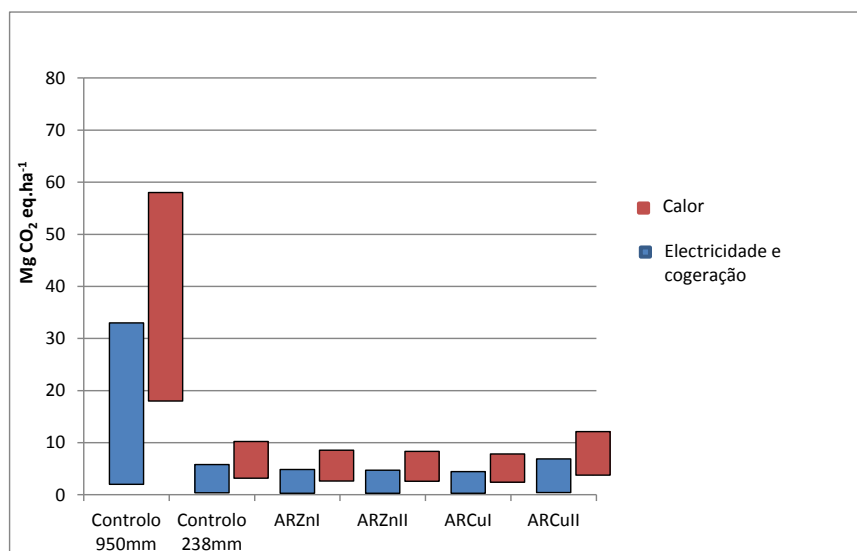
Partindo das produtividades obtidas para cada ensaio e ciclo vegetativo, estimou-se a quantidade de anidrido carbónico que não seria libertado para a atmosfera ao substituir os combustíveis fósseis por produção de energia a partir do *Arundo*. Uma vez que a estrutura da planta mais indicada para produção de energia por combustão são os caules, apenas estes foram contabilizados e a cogeração e a produção de calor continuam a ser os processos de conversão utilizados. A quantidade de anidrido carbónico equivalente poupado por hectare foi determinada a partir dos dados apresentados por Cherubini *et al.* (2009). As figuras 7.52 a 7.54 resumem, para cada regime hídrico, a quantidade anual de anidrido carbónico que não será libertado por hectare, por processo de conversão e por comparação com o controlo, no segundo ciclo vegetativo.



**Figura 7.52.** Quantidade anual de anidrido carbónico não libertado por hectare, por processo de conversão e por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 950mm.



**Figura 7.53.** Quantidade anual de anidrido carbónico não libertado por hectare, por processo de conversão e por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 475mm.



**Figura 7.54.** Quantidade anual de anidrido carbónico não libertado por hectare, por processo de conversão e por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 238mm.

À semelhança da produção de energia e da fixação de CO<sub>2</sub> no regime hídrico elevado (figura 7.52) é no ensaio ARCuI que se verifica a maior poupança em termos de CO<sub>2</sub> não libertado para a atmosfera por comparação com o controlo. A maior produtividade de caules verificada para aquele ensaio traduz-se na diminuição das emissões devido à combustão. Os ensaios ARZnII e ARCuII apresentam idêntica poupança relativamente ao controlo.

No regime hídrico intermedio (figura 7.53) verifica-se que todos os ensaios de contaminação apresentam maiores poupanças de CO<sub>2</sub> quando comparados com o respectivo controlo, devido também à maior produtividade dos caules. Estas quantidades de CO<sub>2</sub> não libertado são



expectavelmente mais baixas quando comparadas com o controlo do regime hídrico elevado devido à menor produtividade verificada nos ensaios de contaminação do regime hídrico intermédio.

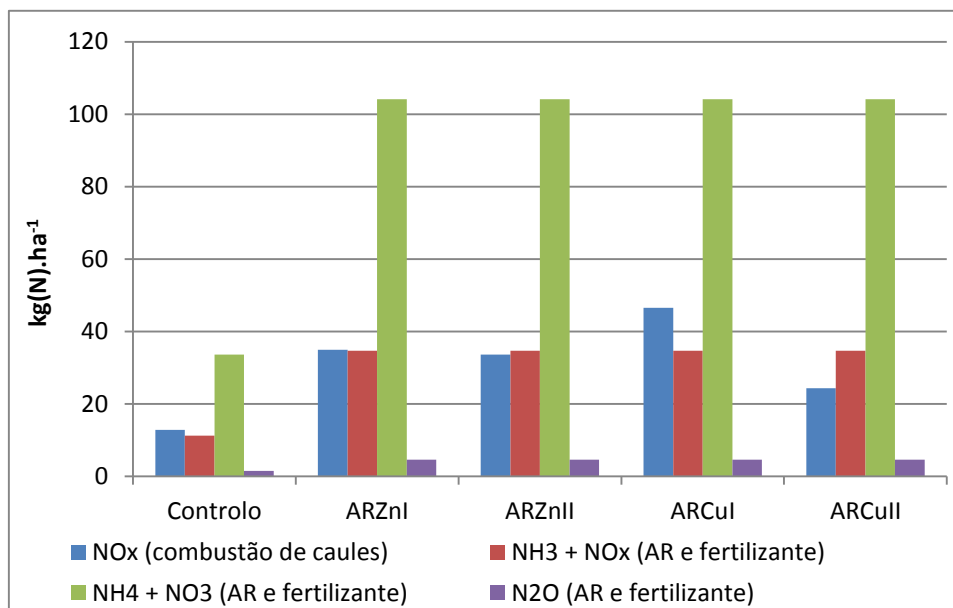
Resultados idênticos foram obtidos para o regime hídrico mais reduzido (figura 7.54), com o controlo a 950mm a apresentar resultados substancialmente mais elevados devido à maior produtividade apresentada pelos caules neste ensaio. Todavia, quando os resultados dos ensaios de contaminação são comparados com o respectivo controlo, verifica-se que não existem diferenças significativas, mas o ensaio ARCuII apresenta, devido à maior produtividade dos caules, maiores poupanças na emissão de CO<sub>2</sub> relativamente ao respectivo controlo.

#### **7.6.4 Emissões de Compostos Azotados**

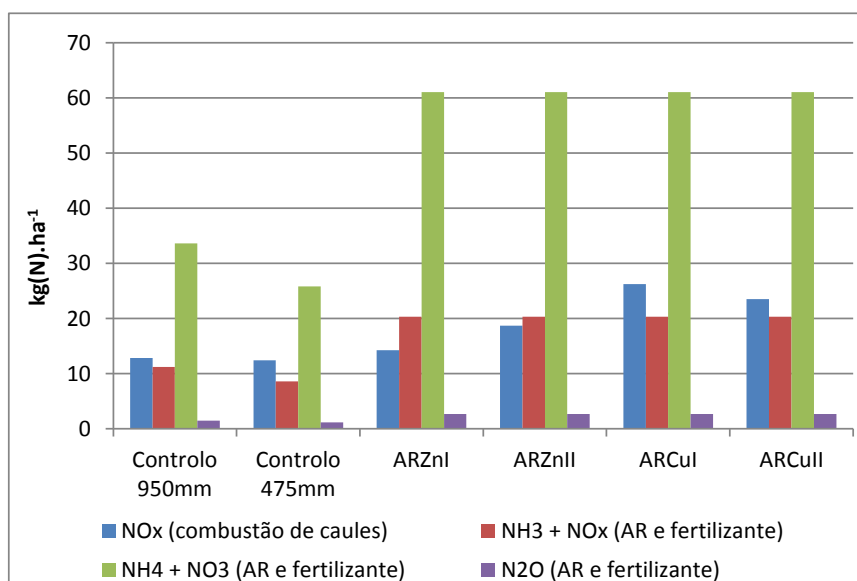
O azoto utilizado para fertilizar o solo pode ser a fonte de vários problemas ambientais, incluindo a formação de chuvas ácidas, devido à volatilização do azoto amoniacal (NH<sub>3</sub>) e dos óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), contribuir para o efeito de estufa e para a destruição do ozono estratosférico, devido à desnitrificação para óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e eutrofização de águas superficiais, devido à escorrência de ião amónio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Estimaram-se as emissões de compostos azotados a partir dos dados obtidos por Mantineo *et al.* (2009) em campos agrícolas no Sul da Itália. Para a determinação das emissões de NO<sub>x</sub> foi considerada a combustão dos caules, estimando uma perda de 16% do azoto presente nos caules, Biewinga e van der Bijl, 1996) e para a determinação das emissões de NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> e N<sub>2</sub>O, foram consideradas as entradas de azoto pela água residual e pela fertilização do solo (estimando perdas de NO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub> por lixiviação de 30%, 10% na emissão de NH<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub> e 1% de emissões directas de N<sub>2</sub>O, Eggleston *et al.*, 2006).

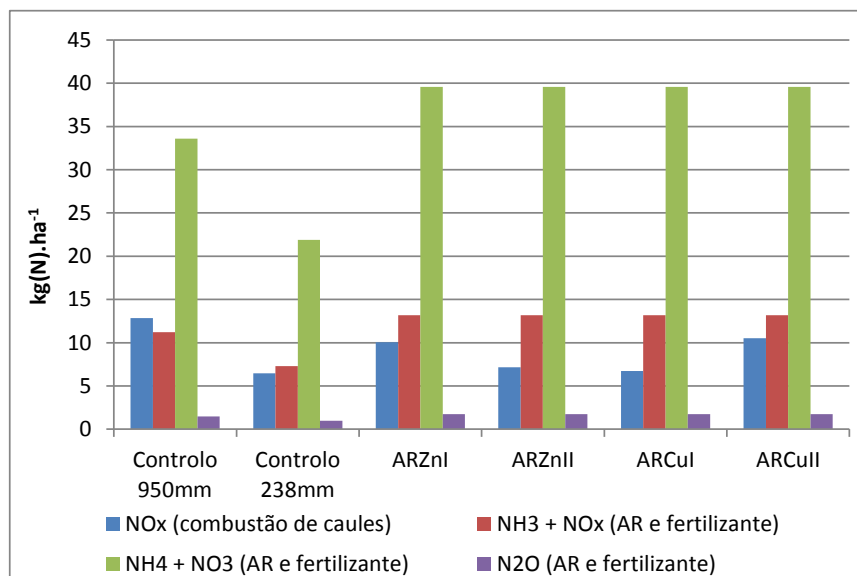
As figuras 7.55 a 7.57 resumem, para cada ensaio e por hectare, os resultados obtidos para a determinação da emissão de NO<sub>x</sub> libertado pela combustão dos caules, as emissões de NH<sub>3</sub> + NO<sub>x</sub>, NH<sub>4</sub> + NO<sub>3</sub> e N<sub>2</sub>O produzidos pelo azoto proveniente da fertilização do solo e pelo azoto afluente pelas águas residuais contaminadas com zinco ou com cobre, para cada regime hídrico no segundo ciclo vegetativo.



**Figura 7.55.** Emissões estimadas de compostos azotados para o ar, solo e água devido à combustão, aplicação de fertilizantes e irrigação com águas residuais por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 950mm.



**Figura 7.56.** Emissões estimadas de compostos azotados para o ar, solo e água devido à combustão, aplicação de fertilizantes e irrigação com águas residuais por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 475mm.



**Figura 7.57.** Emissões estimadas de compostos azotados para o ar, solo e água devido à combustão, aplicação de fertilizantes e irrigação com águas residuais por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 238mm.

Todos os ensaios irrigados com águas residuais contaminadas com zinco ou cobre apresentam, em todos os regimes hídricos estudados, emissões de compostos azotados substancialmente mais elevadas que o controlo. Estes resultados já eram esperados uma vez que as águas residuais utilizadas eram ricas em azoto, apresentando concentrações elevadas de iões amónio e nitratos.

Estes resultados podem, por um lado, representar uma restrição ambiental relativamente à irrigação de culturas com águas residuais tratadas que contenham uma composição semelhante em azoto, mas também pode representar um benefício, se a irrigação com água residual substituir na totalidade a aplicação de fertilizantes no solo. Efectivamente, aqui não estão contabilizadas as emissões decorrentes da extracção, processamento, embalagem e transporte dos fertilizantes habitualmente utilizados em campos agrícolas que, se forem contabilizadas, poderão ultrapassarão as emissões resultantes da irrigação com águas residuais.

Também não estão aqui contabilizadas as emissões decorrentes do tratamento das águas residuais, ou da libertação destas, tal qual se apresentam, nas massas de água superficiais. Admitindo que estas águas residuais são descarregadas numa linha de água, nas mesmas condições em que são utilizadas para a irrigação do *Arundo*, as emissões relativas a  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$  e  $\text{N}_2\text{O}$  irão ser idênticas às verificadas para o presente ensaio.

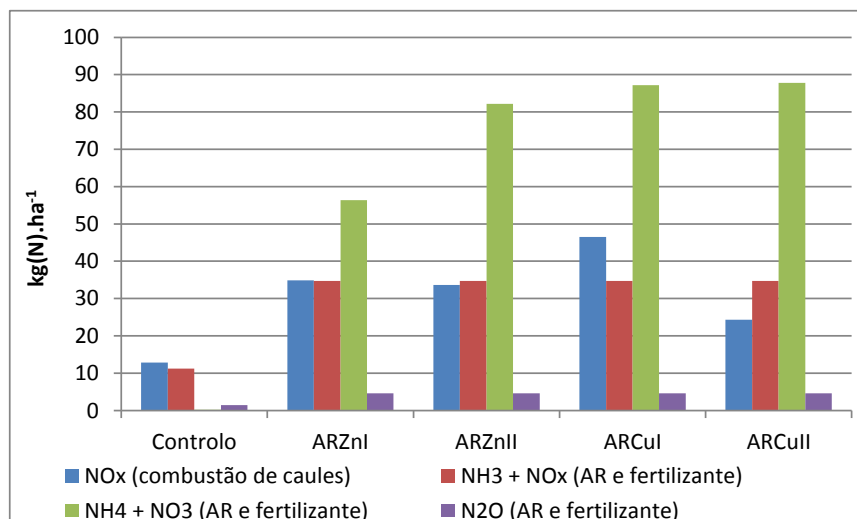
As emissões decorrentes da entrada de azoto pela água residual podem ser mitigadas, passando por encontrar o melhor compromisso entre a produtividade e o volume de água residual a utilizar na irrigação, de modo a minimizar as perdas por escorrência superficial e a respectiva contaminação

das massas de água superficiais. Tal avaliação terá sempre de ser realizada caso a caso, pois esta optimização depende do tipo de solo, da dimensão do campo de cultivo, do tipo de cultura e das condições climáticas do local.

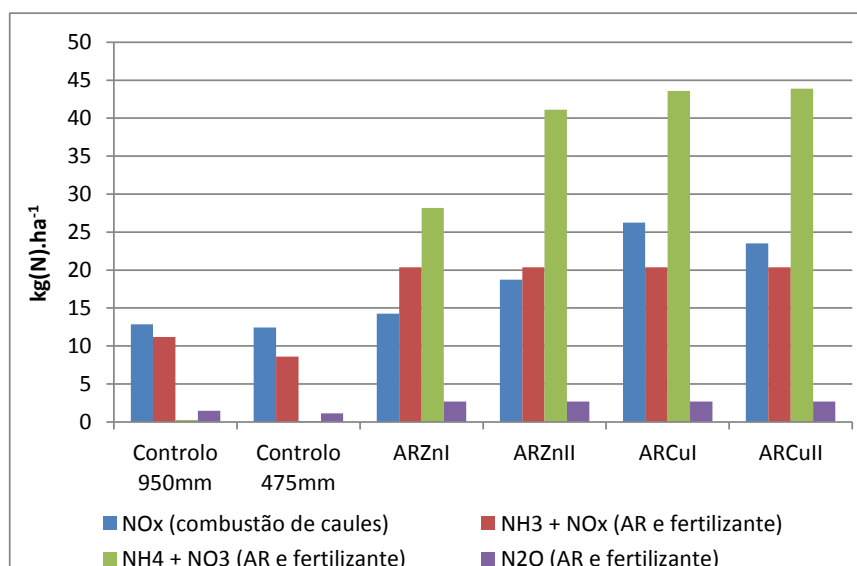
Relativamente à emissão de  $\text{NO}_x$  devido à combustão dos caules, apesar dos ensaios irrigados com águas residuais apresentarem emissões mais elevadas relativamente ao controlo, estes resultados devem-se à maior produtividade obtida para aqueles ensaios, não significando que este resultado represente um constrangimento em termos de emissões, mas apenas que é possível produzir mais biomassa por hectare e, por isso, mais biomassa está disponível para ser convertida em energia (e com maior libertação de N presente na biomassa).

Também não foram contabilizadas as emissões decorrentes da utilização de combustíveis fósseis. Partindo do princípio que a combustão dos caules produzidos substituirá a correspondente fracção da combustão de carvão na produção de energia, o balanço de emissões é francamente positivo, pois, para o *Arundo*, registou-se uma percentagem média de azoto de 0,4%ms nos caules enquanto o carvão apresenta, segundo Zevenhoven e Kilpinen (2004) percentagens de azoto que variam entre 0,5 e 3%ms.

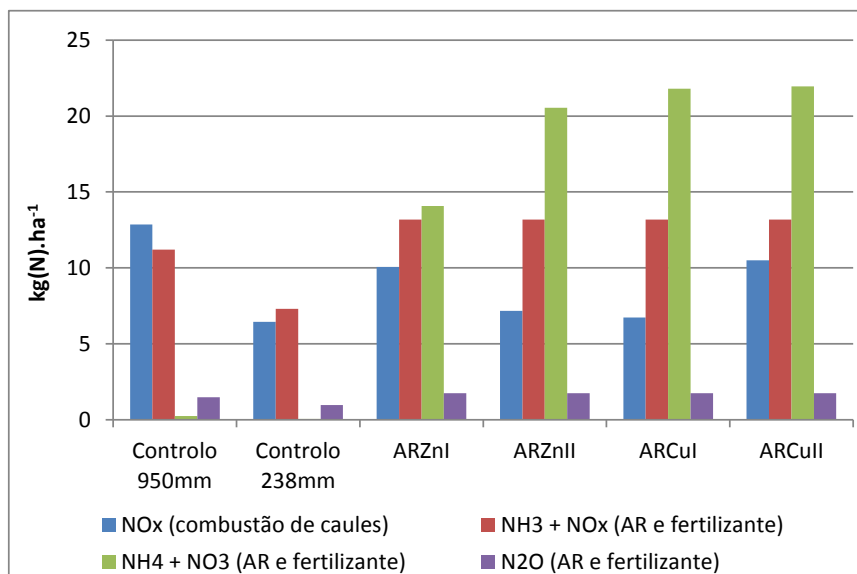
Os resultados obtidos para a emissão de  $\text{NH}_4 + \text{NO}_3$  pelos percolados foram determinados com base nos pressupostos definidos por Eggleston *et al.* (2006), que definem que 30% do azoto afluente é perdido por percolação na forma de  $\text{NH}_4$  e de  $\text{NO}_3$ , mas se a contabilização for realizada partindo dos dados obtidos nos ensaios de percolação, os resultados serão diferentes e traduzem uma redução significativa na emissão destes compostos. As figuras 7.58 a 7.60 traduzem esses resultados para cada regime hídrico, por comparação com o controlo do regime hídrico mais elevado.



**Figura 7.58.** Emissões estimadas de compostos azotados para o ar, solo e água devido à combustão, aplicação de fertilizantes e irrigação com águas residuais por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 950mm, utilizando os dados de  $\text{NH}_4$  e  $\text{NO}_3$  provenientes do ensaio de percolação.



**Figura 7.59.** Emissões estimadas de compostos azotados para o ar, solo e água devido à combustão, aplicação de fertilizantes e irrigação com águas residuais por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 475mm, utilizando os dados de  $\text{NH}_4$  e  $\text{NO}_3$  provenientes do ensaio de percolação.



**Figura 7.60.** Emissões estimadas de compostos azotados para o ar, solo e água devido à combustão, aplicação de fertilizantes e irrigação com águas residuais por nível de contaminação no nível de irrigação correspondente a 238mm, utilizando os dados de  $\text{NH}_4$  e  $\text{NO}_3$  provenientes do ensaio de percolação.

#### 7.6.5 Recursos hídricos e recursos minerais

A utilização de águas residuais para irrigação de culturas energéticas apresenta diversos benefícios ambientais que interessa identificar.

Ao promover a utilização de águas residuais na actividade agrícola reduz-se o volume de água extraído do meio hídrico (seja superficial ou subterrâneo) que seria necessário para regar a cultura e permite a recarga do aquífero pela percolação desta água pelo solo. Genericamente, as espécies de plantas a serem cultivadas para produção de energia (e concretamente o *Arundo*), também apresentam boa capacidade de depuração dos constituintes presentes na água residual, como o zinco ou o cobre, pelo que a sua utilização para irrigação também irá minimizar os recursos para o tratamento adicional que seria necessário aplicar para remover o zinco ou o cobre antes da sua libertação no meio natural.

As águas residuais também constituem uma importante fonte de macro e micronutrientes, significando que a irrigação de culturas com estas águas irá necessariamente reduzir a aplicação de fertilizantes no solo. Esta redução representa, não só, um benefício económico, mas também um benefício ambiental pois ao reduzir a aplicação reduz-se também as emissões associadas à extração desses recursos minerais, e a depleção destes recursos que não são renováveis.

### 7.6.6 Outras Emissões

Considerando ainda as diferenças entre a combustão da biomassa e a combustão de combustíveis fósseis, principalmente de carvão e, para além das emissões de carbono e azoto já identificadas, existem outros constituintes presentes no carvão que, a serem contabilizados, justificam plenamente a substituição, necessariamente parcial, deste combustível fóssil na produção de energia. Para além dos constituintes já identificados, o carvão contém outros que são passíveis de se combinar com o oxigénio, gerando compostos que são libertados para a atmosfera durante a combustão, nomeadamente o enxofre (com formação de  $\text{SO}_x$ ), o cloro e o mercúrio, identificados por Abelha (2005).

Relativamente ao enxofre, uma vez que não foi determinado o conteúdo deste elemento nos caules, não é possível quantificar as emissões de  $\text{SO}_x$  decorrentes da sua combustão mas Navarro *et al.* (2012) apresenta, para o *Arundo*, teores de enxofre de 0,12 %ms. Comparando com os habituais 4% ms (Colls, 2002) presentes no carvão, seguramente as emissões de  $\text{SO}_x$  libertadas pela queima dos caules são negligenciáveis, constituindo um benefício relativamente à combustão de carvão.

A presença de cloro conduz, nos processos de combustão, à formação de compostos organoclorados, dos quais o 2,3,7,8 TCDD (tetraclorodibenzo-*p*-dioxina) é o que apresenta maior toxicidade. A concentração de cloretos encontrada na água residual (99 mg.L<sup>-1</sup>) não difere muito da concentração presente na água da torneira (81,2 mg.L<sup>-1</sup>), que foi utilizada para irrigar o controlo. Kabata-Pendias (2011) refere que quase não ocorre retenção de cloretos nos solos, e que os cloretos em solução se mobilizam através do solo, praticamente à mesma velocidade de deslocamento da solução.

O teor em cloro presente no carvão pode variar entre 0,012 %ms (lenhite) e 0,034 %ms (carvão betuminoso) (Yudovich e Ketris, 2006), enquanto o teor habitualmente encontrado no *Arundo* ronda os 0,2 %ms (Navarro *et al.*, 2012), pelo que a combustão de biomassa poderá constituir um constrangimento ambiental.

O mercúrio está naturalmente presente na atmosfera em concentrações tão baixas que não representa, naquele compartimento, qualquer perigosidade mas a emissão deste elemento através da combustão do carvão pode representar uma fonte de poluição (Reinmam e Caritat, 1998). Todavia, quando o mercúrio entra no meio aquático, uma parte é convertida, por reacções bioquímicas de metilação que ocorrem principalmente em meio anóxico, em metilmercúrio, uma forma orgânica e altamente tóxica que se acumula nos peixes e é bioamplificado ao longo da cadeia trófica (Baird, 1999).

A distribuição de mercúrio e de halogéneos (dos quais o cloro é o mais abundante) no carvão é o factor mais importante para se determinar a quantidade de mercúrio emitido para a atmosfera durante a combustão do carvão (Kolker *et al.*, 2012). Kabata-Pendias (2011) refere que o carvão pode conter até 10 mg.kg<sup>-1</sup> de mercúrio e Bonanno (2012) encontrou para os caules concentrações de 0,07 mg.kg<sup>-1</sup>, pelo que a combustão dos caules de *Arundo* representam, no que à emissão deste metal diz respeito, um benefício ambiental.

Com base nos diversos critérios utilizados para avaliar o impacto da reutilização de águas residuais contaminadas na produção do *Arundo*, determinou-se a avaliação global do impacto produzido em cada critério, baseado na classificação definida no quadro 7.26.

**Quadro 7.26.** Escala de avaliação do impacto.

<b>Percentagem de efeito relativamente ao controlo</b>	100 - 125	125 - 150	> 150
<b>Escala de impacto</b>	+	++	+++
<b>Percentagem de efeito relativamente ao controlo</b>	100 - 75	75 - 50	< 50
<b>Escala de impacto</b>	-	--	---

Uma vez que a emissão dos compostos azotados traduz um impacto negativo, a escala de avaliação de impacto definida pelo quadro 7.26 é aplicada a este critério de forma inversa, onde as percentagens de efeito relativamente ao controlo maiores que 100% assumem a escala (-), enquanto as percentagens de efeito relativamente ao controlo inferiores a 100% assumem a escala (+). O quadro 7.27 apresenta o impacto produzido por cada critério avaliado.

**Quadro 7.27.** Classificação do impacto resultante da reutilização de águas residuais contaminadas na produção do *Arundo* para cada critério em avaliação.

	950 mm			475 mm			238 mm		
	Ctr	AR ZnI/II	AR CuI/II	Ctr	AR ZnI/II	AR CuI/II	Ctr	AR ZnI/II	AR CuI/II
Produção de energia	0	-/0	++/0	---	---/---	--/--	---	---/---	---/---
Sequestro de carbono	0	--/-	++/-	--	--/--	--/0	---	---/---	---/---
Gases de efeito de estufa	0	-/0	++/0	---	---/---	--/--	---	---/---	---/---
Emissão de compostos azotados	0	---/---	---/---	+	---/---	---/---	++	-/0	0/-

Os resultados da classificação do impacto resultante da reutilização de águas residuais contaminadas na produção do *Arundo* (quadro 7.27) apresenta, para o regime de irrigação mais



elevado, aspectos negativos em termos de emissão de compostos azotados para os ensaios contaminados com zinco e para os ensaios contaminados com cobre. Em termos de impacto global, o ensaio de contaminação mais favorável é ARCuI.

Para o regime hídrico intermédio, os ensaios contaminados com cobre apresentam um impacto menos significativo para a produção de energia, sequestro de carbono e para a emissão de gases com efeito de estufa. Para aquele regime hídrico, todos os ensaios de contaminação apresentam um elevado impacto na emissão de compostos azotados.

No regime hídrico reduzido, as emissões de compostos azotados são as que apresentam o menor impacto uma vez que a entrada de azoto para o sistema é a mais reduzida de todos os ensaios de irrigação, mas a baixa produtividade obtida penaliza os restantes critérios de avaliação.

De um modo geral, a perda de produtividade conduz à redução do balanço energético, do carbono sequestrado e da emissão de gases com efeito de estufa, sobretudo devido à redução do regime hídrico e não tanto devido à contaminação.

# **CAPÍTULO 8**

---

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

## 8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de plantas para remoção de metais pesados do solo e da água representa, por um lado, uma oportunidade económica, enquanto tecnologia de baixo custo, mas, principalmente, uma oportunidade ambiental, uma vez que é possível remover contaminantes do solo e da água ao mesmo tempo que se produz biomassa, aproveitando solos marginais. Certamente que esta tecnologia de descontaminação apresenta evidentes limitações, nomeadamente pela dependência das condições climáticas e das condições meteorológicas do local onde for implantada, mas também pelas reduzidas taxas de remoção de contaminantes que caracterizam os sistemas biológicos de tratamento. A biomassa produzida a partir desta tecnologia pode ser valorizada através da substituição, ainda que parcial, dos recursos fósseis na produção de energia ou através da utilização como matéria-prima na produção de novos materiais.

A descontaminação por fitoremediação permite a recuperação dos locais contaminados que, dependendo das suas características, poderão ser posteriormente utilizados para a agricultura ou ocupados por vegetação autóctone, beneficiando a diversidade biológica e a paisagem. Permite também a descontaminação das águas residuais para posterior descarga com segurança no meio hídrico ou eventual utilização em actividades adequadas à respectiva qualidade como, por exemplo, a rega de jardins públicos e/ou privados ou a lavagem de estruturas ou equipamentos.

Certamente que o sucesso desta tecnologia depende, em primeira instância, da produtividade da planta e da sua capacidade em acumular quantidades anormalmente elevadas de metais nos seus tecidos (característico das plantas hiperacumuladoras) principalmente nas estruturas aéreas, de modo a estar facilitada a sua remoção e a continuação do ciclo de extração, no caso das plantas perenes.

Este trabalho pretendeu dar um contributo para o aumento do conhecimento da espécie *Arundo donax* no domínio da fitoremediação de águas residuais contaminadas com zinco ou cobre. A partir dos resultados obtidos nestes ensaios, demonstrou-se que o *Arundo donax* é uma planta que pode apresentar elevadas produtividades mesmo em baixos regimes hídricos, sem evidenciar sinais de toxicidade para as concentrações de zinco ou de cobre estudadas, apresentando, por isso, características de planta fitoremediadora para aqueles metais.

A produtividade das estruturas é marcadamente diferente no primeiro ciclo vegetativo, com a planta a dar prioridade ao desenvolvimento das raízes e dos rizomas em detrimento da parte aérea, de modo a garantir a sobrevivência nos ciclos vegetativos seguintes. No segundo ciclo vegetativo,

apesar de se verificar uma produtividade superior da parte aérea, relativamente ao primeiro ciclo, esta ainda foi muito inferior à produtividade média característica do *Arundo*. A limitação de espaço imposta pelas paredes do vaso condicionou o crescimento das estruturas radiculares e, consequentemente, a produtividade aérea da planta.

Mesmo com as limitações espaciais a condicionarem a produtividade, verificou-se que a resposta do *Arundo* à variabilidade hídrica testada é linear. No ensaio realizado, verificou-se que uma redução de 75% no fornecimento de água se traduz numa redução de 74% na produtividade, mas o regime hídrico mais elevado que foi testado (950 mm) poderá estar ainda longe do regime hídrico para o qual a produtividade do *Arundo* é máxima.

Relativamente aos resultados de fitoextracção obtidos, as folhas foram a estrutura que apresentou a concentração mais elevada de zinco, mas foram os rizomas que mais massa de zinco acumularam, por serem a estrutura a apresentou maior produtividade. No que diz respeito ao cobre, a estrutura a apresentar a maior concentração e acumulação em massa foi a das raízes. Também se verificou que um regime hídrico reduzido favorece a translocação do zinco e do cobre para a parte aérea da planta, aumentando a concentração nestas estruturas, o que pode ser vantajoso nas situações em que existe baixa disponibilidade de água.

Também foi realizada uma avaliação do impacte decorrente da reutilização de águas residuais contendo metais pesados na produção do *Arundo*, que permitiu estudar alguns critérios como a produção de energia, a fixação de anidrido carbónico, as emissões de gases com efeito de estufa as emissões de compostos azotados e a utilização de recursos hídricos e minerais. Para realizar esta avaliação, utilizou-se o ensaio de controlo como referência, que permitiu verificar de que forma a produção de *Arundo* com água residual contaminada pode afectar a produção de energia e as emissões para a atmosfera, para o solo e para a água. Verificou-se que, do ponto de vista da produção de energia, da fixação de anidrido carbónico e da emissão de gases com efeito de estufa, a produção de *Arundo* com águas residuais contaminadas não diferiu substancialmente do controlo, havendo até ensaios que superaram positivamente o controlo naqueles critérios.

Relativamente à emissão de compostos azotados, este critério apresentou maiores emissões nos ensaios contaminados, devido à presença de nutrientes na água residual, sobretudo nitratos e azoto amoniacal. Este aumento de nutrientes pode, por outro lado, constituir um benefício ambiental uma vez que os macronutrientes afluentes pela água residual podem substituir na totalidade a aplicação de fertilizantes no solo reduzindo-se, deste modo, as emissões associadas à extração desses recursos minerais. A utilização de águas residuais para irrigação também constitui um benefício

ambiental, pois é possível reduzir o consumo de água extraída do meio natural e, simultaneamente, recarregar o aquífero.

Para os critérios avaliados, a utilização de águas residuais contaminadas para a produção de *Arundo* apresentou uma avaliação de impacto global francamente positiva para o ensaio contaminado com cobre (ARCuI), quando comparada com os resultados do controlo irrigado com água da torneira, significando que existe um claro benefício ambiental na irrigação com águas residuais.

## **CAPÍTULO 9**

---

### **RECOMENDAÇÕES DE TRABALHO FUTURO**

## 9 RECOMENDAÇÕES DE TRABALHO FUTURO

No seguimento da linha de trabalho relativa à fitorremediação de metais pesados utilizando o *Arundo donax*, seria particularmente importante estudar os limites hídricos mínimo e máximo para o desenvolvimento daquela planta, bem como as concentrações máximas de metais, como o zinco e o cobre, toleradas pelo *Arundo*, sem perda significativa da sua produtividade. Ainda nesta linha de investigação, seria igualmente importante reproduzir este estudo num ensaio em campo e, uma vez que a contaminação do solo ou da água nunca é atribuída a um só metal, também seria importante estudar o comportamento da planta (nomeadamente a sua capacidade fitoextractora) quando sujeita a agrupamentos de metais, que habitualmente surgem em conjunto, que produzem efeitos sinérgicos nos casos de contaminação.

Numa segunda linha de investigação, seria particularmente importante, numa perspectiva de gestão de resíduos e remoção efectiva dos metais extraídos, estudar uma forma de valorização das folhas. Deixar as folhas no campo até poderá ser benéfico do ponto de vista de fertilização do solo (devido à reposição dos nutrientes exportados pelas folhas), mas será, certamente, prejudicial porque parte dos metais entretanto exportados pela planta e acumulados nas folhas voltarão novamente para o solo.

Finalmente, como terceira linha de investigação, seria importante avaliar o potencial económico da valorização total do *Arundo*, quer através da valorização energética por co-combustão com carvão ou pela produção de biocombustíveis de segunda geração, quer através da utilização das suas fibras para desenvolvimento de novos materiais.

# **CAPÍTULO 10**

---

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abelha, P. (2005). Emissões gasosas durante a co-combustão de carvão com resíduos. Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, Especialidade Engenharia da Reacção Química, pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa.
- Amaro, S.; Ribeiro, L.; Paralta, E.; Pinto, F. C. (2006). Aplicação de efluentes de suiniculturas como fertilizantes na agricultura: impacto na qualidade dos meios hídricos. Um caso de estudo em Santiago do Cacém, Alentejo. 8º Congresso da Água. APRH. Disponível em: <http://www.lneg.pt/download/3829/32.pdf>. Consultado em Dezembro de 2012.
- Angelakis, A.N.; Durham, B. (2008). Water recycling and reuse in EUREAU countries: Trends and challenges. *Desalination*, 218, 3-12.
- Angelini, L.G.; Ceccarini, L.; Bonari, E. (2005). Biomass yield and energy balance of giant reed (*Arundo donax* L.) cropped in central Italy as related to different management practices. *European Journal of Agronomy*, 22, 375-389.
- Angelini, L.G.; Ceccarini, L.; Di Nasso, N.N.; Bonari, E. (2009). Comparison of *Arundo donax* L. and *Miscanthus x giganteus* in a long-term field experiment in Central Italy: Analysis of productive characteristics and energy balance. *Biomass and Bioenergy*, 33, 635-643.
- AOAC (1990). Official Methods of Analysis. Agricultural Chemicals; Contaminants; Drugs. Volume I, 15th Ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, EUA, 1213 p.
- APHA, AWWA e WPCF (1985). Standard Methods for the examination of water and wastewater. 16th Ed. American Public Health Association, American Water Works Association e Water Pollution Control Federation, Washington D.C., EUA, 1268 p
- ARH Centro (2012). Plano de Gestão das Bacias Hidrográficas dos Rios Vouga, Mondego e Lis Integrados na região hidrográfica 4. Parte 2: Caracterização Geral e Diagnóstico. Ministério da Agricultura, Mar, Ambiente e Ordenamento do Território. Disponível em: [http://www.apambiente.pt/\\_zdata/planos/PGRH4/RB%5CParte%202%5C2.PressoesNaturais\\_IncidenciasAntropogenicas%5C2.2\\_PoluicaoDifusa%5Crh4\\_p2\\_s2\\_2\\_rt\\_final.pdf](http://www.apambiente.pt/_zdata/planos/PGRH4/RB%5CParte%202%5C2.PressoesNaturais_IncidenciasAntropogenicas%5C2.2_PoluicaoDifusa%5Crh4_p2_s2_2_rt_final.pdf). Consultado em Abril de 2013.
- Babel, M.S.; Shrestha, B.; Perret, S.R. (2011). Hydrological impact of biofuel production: A case study of the Khlong Phlo Watershed in Thailand. *Agricultural Water Management*, 101, 8-26.
- Baize, D. (2000). Guide des analyses en pedologie. 2ª Edição, revista e aumentada. INRA editions, Paris, França, 257 p.

- Baker, A.J.M.; Reeves, R.D.; Hajar, A.S.M. (1994). Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J and C Presl. (Brassicaceae). *New Phytol*, 127, 61-68.
- Bandarra, V.; Fernando, A.L.; Boléo, S.; Barbosa, B.; Costa, J.; Sidella, S.; Duarte, M.P.; Mendes, B. (2013). Growth, Productivity and Biomass Quality of Three *Miscanthus* Genotypes Irrigated with Zn and Cu Contaminated Wastewaters. In: Eldrup A, Baxter D, Grassi A, Helm P (Eds.), *Proceedings of the 21th European Biomass Conference and Exhibition, Setting the course for a Biobased Economy*, 3-7 June 2013, Copenhagen, Denmark, 147-150.
- Barbagallo, S.; Cirelli, G.L.; Consoli, S.; Milani, M.; Toscano, A. (2011). Utilizzo di acque reflue per l'irrigazione di biomasse erbacee a scopi energetici, *Convegno di Medio Termine dell'Associazione Italiana di Ingegneria Agraria*, Belgirate, 22-24 settembre, 2011.
- Barbosa, B.; Fernando, A.L.; Mendes, B. (2013). Environmental and socio-economic impact assessment of the production of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) when irrigated with treated wastewaters. In: Castro, F., Vilarinho, C., Carvalho, J., Castro, A., Araújo, J., Pedro, A. (Eds.), *Book of proceedings 2nd International Conference: Wastes: solutions, treatments and opportunities*, 11-13 September 2013, Braga, Portugal, 643-648.
- Barker, A.V.; Pilbeam, D. J. (2007). *Handbook of plant nutrition*. CRC Press. Boca Raton. ISBN 0-8247-5904-4.
- Bell, G. P. (1993). Biology and growth habits of giant reed (*Arundo donax*). In: *Arundo donax workshop proceedings*. Team *Arundo* del Norte (Producer). Disponível em [http://ceres.ca.gov/tadn/ecology\\_impacts/biology.html](http://ceres.ca.gov/tadn/ecology_impacts/biology.html). Consultado em Abril de 2012.
- Bell, G. P. (1997). Ecology and management of *Arundo donax* and approaches to riparian habitat restoration in southern California. Disponível em [http://ceres.ca.gov/tadn/ecology\\_impacts/arundo\\_ecology.pdf](http://ceres.ca.gov/tadn/ecology_impacts/arundo_ecology.pdf). Consultado em Abril de 2012.
- Bell, P.R.; Hemsley, A.R. (2002). *Green Plants Their Origin and Diversity*. Second edition. Cambridge University Press. United Kingdom.
- Benton, N.; Bell, G.; Swearingen, J. M. (2005). Giant Reed. Plant Conservation Alliance's Alien Plant Working Group. Disponível em <http://www.nps.gov/plants/alien/fact/pdf/ardo1.pdf>. Consultado em Abril de 2012.
- Biewinga, E.E.; van der Bijl, G. (1996). Sustainability of energy crops in Europe. A methodology developed and applied. Centre for Agriculture and Environment, Utrecht, Holanda, CLM 234-1996, 209 p.
- Bonanno, G. (2012). *Arundo donax* as a potential biomonitor of trace element contamination in water and sediment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 80, 20-27.

- Bonanno, G. (2012). Comparative performance of trace element bioaccumulation and biomonitoring in the plant species *Typha domingensis*, *Phragmites australis* and *Arundo donax*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 97, 124-130.
- Boyd, R. (2007). The defense hypothesis of elemental hyperaccumulation: status, challenges and new directions. *Plant Soil*, 293, 153-176.
- Brunow, G. (s.d.). Methods to reveal the structure of lignin. Disponível em [http://www.wiley-vch.de/books/biopoly/pdf/v01\\_kap03.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/biopoly/pdf/v01_kap03.pdf). Consultado em Setembro de 2014.
- Calzoni, J.; Caspersen, N.; Dercas, N.; Gaillard, G.; Gosse, G.; Hanegraaf, M.; Heinzer, L.; Jungk, N.; Kool, A.; Korsuize, G.; Lechner, M.; Leviel, B.; Neumayr, R.; Nielsen, A. M.; Nielsen, P. H.; Nikolaou, A.; Panoutsou, C.; Panvini, A.; Patyk, A.; Rathbauer, J.; Reinhardt, G. A.; Riva, G.; Smedile, E.; Stettler, C.; Pedersen Weidema, B.; Wörgetter, M.; van Zeijts, H. (2000). Bioenergy for Europe: Which Ones Fit Best? a comparative analysis for the community. Research funded in part by The European Commission in the framework of the FAIR V Programme. Contract: CT 98 3832. IFEU – Institut für Energie und Umweltforschung Heidelberg GmbH.
- Chaney, R. L.; Malik, M.; Li, Y. M.; Brown, S. L.; Brewer, E. P.; Angle, J. S.; Baker, A. J. M. (1997). Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology* 8, 279-284.
- Cherubini, F.; Bird, N. D.; Cowie, A.; Jungmeier, G.; Schlamadinger, B.; Woess-Gallasch, S. (2009). Energy -and greenhouse gas- based LCA of biofuel and bioenergy systems: Key issues, ranges and recommendations. *Resources, Conservation and Recycling*, 53, 434-447.
- Christianson, L.; Crosignani, K.; Gumm, A.; Himmelsbach, J.; Rasmussen, B.; Regen, E.; Stanfield, M.; Thompson, T. (2008). Food vs. Biofuel. SusAg 610 Case Study #4. Disponível em [http://www.public.iastate.edu/~ethics/CaseStudy4\\_FoodFuel2.pdf](http://www.public.iastate.edu/~ethics/CaseStudy4_FoodFuel2.pdf). Consultado em Abril de 2013.
- Colls, J. (2002) Air Pollution. 2nd Ed. Spon Press. ISBN 0-203-78426-X (Adobe eReader Format).
- Comissão Europeia (2012). Catálogo comum de variedades de espécies agrícolas. 31ª Edição integral. Jornal Oficial da União Europeia. 2012/C 402 A/01.
- Cotana, F.; Cavalaglio, G.; Nicolini, A.; Gelosia, M.; Coccia, V.; Petrozzi, A.; Brinchi, L. (2014). Lignin as co-product of second generation bioethanol production from ligno-cellulosic biomass. *Energy Procedia*, 45, 52-60.
- Cosentino, S. L.; Scordia, D.; Sanzone, E.; Testa, G.; Copani, V. (2014). Response of giant reed (*Arundo donax* L.) to nitrogen fertilization and soil water availability in semi-arid Mediterranean environment. *European Journal of Agronomy*, 60, 22-32.

- Costa, J.; Fernando, A.L.; Coutinho, M.; Barbosa, B.; Sidella, S.; Boléo, S.; Bandarra, V.; Duarte, M.P.; Mendes, B. (2013). Growth, Productivity and Biomass Quality of *Arundo* Irrigated with Zn and Cu Contaminated Wastewaters. In: Eldrup A, Baxter D, Grassi A, Helm P (Eds.), Proceedings of the 21st European Biomass Conference and Exhibition, Setting the course for a Biobased Economy, 3-7 June 2013, Copenhagen, Denmark, 308-310.
- Dauber, J.; Brown, C.; Fernando, A.L.; Finnan, J.; Krasuska, E.; Ponitka, J.; Styles, D.; Thrän, D.; Groenigen, K.J.V.; Weih, M.; Zah, R. (2012). Bioenergy from “surplus” land: environmental and social-economic implications. *BioRisk*, 7, 5-50.
- De Vetter, L.; Depraetere, G.; Janssen, C.; Stevens, M.; Van Acker, J. (2008). Methodology to assess both the efficacy and ecotoxicology of preservative treated and modified wood. *Annals of Forest Science*, 65, 504.
- Decreto-Lei n.º 236/98. D.R. n.º 176, Série I-A de 1 de Agosto. Disponível em <https://dre.pt/application/file/430505>.
- Decreto-Lei n.º 565/99. D.R. n.º 295, Série I-A de 21 de Dezembro. Disponível em <http://dre.pt/pdf1sdip/1999/12/295A00/91009115.pdf>.
- Decreto-Lei n.º 306/2007. D.R. n.º 164, Série I-A de 27 de Agosto. Disponível em <https://dre.pt/application/file/640836>.
- Diesel, R.; Miranda, C.; Perdomo, C. (2002). Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos. Boletim Informativo de Pesquisa e Extensão BIPERS. Ano 10, n.º 14. Articulação da Embrapa Suínos e Aves com a Associação Riograndense de Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER/RS.
- Düresová, Z.; Šušnovská, A.; Horník, M.; Pipíška, M.; Gubišová, M.; Gubiš, J.; Hostin, S. (2014). Rhizofiltration potential of *Arundo donax* for cadmium and zinc removal from contaminated wastewater. *Chemical Papers*, 68 (11), 1452-1462.
- Dwire, K. A.; Kauffman, J. B. (2003). Fire and riparian ecosystems in landscapes of the western USA. *Forest Ecology and Management*. 178, 61-74.
- Eggleston, S.; Buendia, L.; Miwa, K.; Ngara, T; Tanabe, K. (2006). Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Intergovernmental Panel on Climate Change and Institute for Global Environmental Strategies, Japan.
- El Bassam, N. (1998). Energy Plant Species. Their Use and Impact on Environment and Development. James & James (Science Publishers) Ltd. UK. ISBN:1 873936 75 3.
- El Bassam, N. (2010). Handbook of Bioenergy Crops. A Complete Reference to Species, Development and Applications. Earthscan Ltd. ISBN: 978 1 84407 854 7.

- EN 12457-4, 2002. Characterization of Waste-Leaching-Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges – Part 326 4: One Stage Batch Test at a Liquid to Solid Ratio of 10 L/kg for Materials with Particle Size below 10 mm (without or with Size Reduction). European Committee for Standardization, Bruxelas, Bélgica.
- Ethawat, N; Alshaal, T.; Domokos-Szabolcsy, É; El-Ramady, H.; Márton, L.; Czakó, M.; Kátai, J.; Balogh, P.; Sztrik, A.; Molnár, M.; Popp, J.; Fári, M. G. (2014). Phytoaccumulation potentials of two biotechnologically propagated ecotypes of *Arundo donax* in copper-contaminated synthetic wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 7773-7780.
- Eurostat. Portal das estatísticas europeias. Land use by NUTS 2 regions. Disponível no portal <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>. Consultado em Abril de 2013.
- Eurostat. Portal das estatísticas europeias. Supply, transformation, consumption - renewables and wastes (total, solar heat, biomass, geothermal, wastes) - annual data (nrg\_107a). Disponível no portal <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/energy/data/database>. Consultado em Março de 2014.
- Fernando, A.L.; Duarte, M.P.; Almeida, J.; Boléo, S.; Mendes, B. (2010). Environmental impact assessment of energy crops cultivation in Europe. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 4, 594-604.
- Fiore, V.; Scalici, T; Valenza, T.S.A. (2014). Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 106, 77-83.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (2009). Invasives. Newsletter of the Asia-Pacific Forest Invasive Species Network (APFISN). Volume 23 July – August. Disponível em <http://www.fao.org/docrep/012/al335e/al335e00.pdf>. Consultado em Abril de 2012.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (1997). State of the world's forests. Roma, Italia.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (2014). FAO Food Price Index. Disponível em <http://www.fao.org/worldfoodsituation/foodpricesindex/en/>. Consultado em Março de 2014.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (2014). FAO Statistics Division 2014. Disponível no portal <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>. Consultado em Março de 2014.

- Fritsche, U.R.; Sims, R.E.H.; Monti, A. (2010). Direct and indirect land-use competition issues for energy crops and their sustainable production – an overview. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 4, 692-704.
- Gaur, R.C. (2008). Basic environmental engineering. New Age International Ltd., Publishers. New Delhi.
- Gerbens-Leenes, P.W.; Hoekstra, A.Y.; Meer, T. (2009a). The water footprint of energy from biomass: A quantitative assessment and consequences of an increasing share of bio-energy in energy supply. *Ecological Economics*, 68, 1052-1060.
- Gerbens-Leenes, P.W.; Hoekstra, A.Y.; Meer, T. (2009b). The water footprint of bioenergy, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106, 10219-10223.
- Gerbens-Leenes, W.; Hoekstra, A.Y. (2012). The water footprint of sweeteners and bio-ethanol. *Environmental International*, 40, 202-211.
- Gilbert, P.; Thornley, P.; Riche, A.B. (2011). The influence of organic and inorganic fertiliser application rates on UK biomass crop sustainability. *Biomass and Bioenergy*, n. 35, pp.1170-1181.
- Guo, Z.; Miao, X. (2010). Growth changes and tissues anatomical characteristics of giant reed (*Arundo donax* L.) in soil contaminated with arsenic, cadmium and lead. *Journal of Central South University of Technology*, 17, 770-777.
- Habib, H.; Anceno, A.J.; Fiddes, J.; Beekma, J.; Ilyushenko, M.; Nitivattananon, V.; Shipin, O.V. (2013). Jumpstarting post-conflict strategic water resources protection from a changing global perspective: Gaps and prospects in Afghanistan. *Journal of Environmental Management*, 129, 244-259.
- Haigh, M.; Dyckhoff, C. (1996). Soils. In: Watts, S. and Halliwell, L. (eds), *Essential Environmental Science, Methods & Techniques*, Routledge, Londres, Reino Unido, pp 261-303.
- Harrison, R. (1999). *Understanding our Environment – An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution*. Third Edition. Royal Society of Chemistry. ISBN: 0-85404-584-8. United Kingdom.
- Hastie, B.A. (1992). *The Use of Aquatic Plants in Wastewater Treatment: A Literature Review*. Departmental Report. Presented to the Faculty of the Civil Engineering Department of the University of Texas at Austin in Partial Fulfillment for the Degree of Master of Science in Engineering.
- Hodgson, E. (2004). *A Textbook of Modern Toxicology*. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA.

- Hoekstra, A.Y.; Gerbens-Leenes, P.W.; Meer, T.H. (s.d.). Climate Change and Water International Perspectives on Mitigation and Adaptation. AWWA. IWA Publishing.
- Hormeck, D. A.; Sullivan, D. M.; Owen, J. S.; Hart, J. M. (2011). Soil Test Interpretation Guide. EC 1478. Oregon State University. Disponível em [http://extension.oregonstate.edu/sorec/sites/default/files/soil\\_test\\_interpretation\\_ec1478.pdf](http://extension.oregonstate.edu/sorec/sites/default/files/soil_test_interpretation_ec1478.pdf). Consultado em Setembro de 2014.
- Huang Y. F.; Kuan, W. H.; Chiueh, P. T.; Lo, S. L. (2011). Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS). *Bioresource Technology*, 102 (3), 3527-3534.
- Instituto Nacional de Estatística (2011). Recenseamento Agrícola – Análise dos principais resultados: 2009. ISBN: 978-989-25-0108-6. Disponível em [http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=119564579&PUBLICACOESmodo=2](http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=119564579&PUBLICACOESmodo=2). Consultado em Abril de 2013.
- Instituto Nacional de Estatística (2012). Anuário Estatístico de Portugal 2011. ISBN: 978-989-25-0178-9. Disponível em [http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=134725522&PUBLICACOESmodo=2](http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=134725522&PUBLICACOESmodo=2). Consultado em Fevereiro de 2013.
- Instituto Nacional de Estatística (2013). Estatísticas da Produção Industrial 2012. ISBN 978-989-25-0201-4. Disponível em [http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=153377934&PUBLICACOESstema=55535&PUBLICACOESmodo=2](http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=153377934&PUBLICACOESstema=55535&PUBLICACOESmodo=2). Consultado em Março de 2014.
- Iqbal M.; Bermond A.; Lamy I. (2013). Impact of miscanthus cultivation on trace metal availability in contaminated agricultural soils: Complementary insights from kinetic extraction and physical fractionation. *Chemosphere*, 91, 287-294.
- ISO 11466 (1995). Soil Quality – Extraction of trace metals soluble in aqua regia.
- ISO 16072 (2002). Soil quality - Laboratory methods for determination of microbial soil respiration
- ISO 5664 (1984). Water quality – Determination of ammonium – Distillation and titration method.
- ISO 5815-1 (2003). Water quality -- Determination of biochemical oxygen demand after n days (BODn) - Part 1: Dilution and seeding method with allylthiourea addition
- ISO 5815-2 (2003). Water quality -- Determination of biochemical oxygen demand after n days (BODn) - Part 2: Method for undiluted samples
- ISO 6222 (1999). Water Quality – Enumeration of culturable micro-organisms – Colony count by inoculation in a nutrient agar culture medium.
- ISO 6777 (1984). Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method.

- ISO 6878-1 (1986). Water quality – Determination of phosphorus – Part 1: Ammonium molybdate spectrometric method.
- ISO 7888 (1985). Water quality – Determination of electrical conductivity.
- ISO 7980 (1986). Water quality – Determination of calcium and magnesium – Atomic absorption spectrometric method.
- ISO 8288 (1986). Water quality – Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead – Flame atomic absorption spectrometric methods.
- ISO 8467 (1993). Water quality – Determination of permanganate index.
- ISO 9964 (1993). Water quality – Determination of sodium and potassium.
- Jampeetong, A.; Brix, H. (2009). Effects of  $\text{NH}_4^+$  concentration on growth, morphology and  $\text{NH}_4^+$  uptake kinetics of *Salvia natans*. *Ecological Engineering*, 35, 695-702.
- Jenkins, B. M.; Baxter, L. L.; Miles, T. R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54 (1-3), 17-46.
- Jenkins, P.; Southern, T.; Truesdale, V.; Jeary, A. (1996). Waters. In: Watts, S. and Halliwell, L. (eds), *Essential Environmental Science, Methods & Techniques*, Routledge, Londres, Reino Unido, pp 305-350.
- Kabata-Pendias, A. (2011). Trace elements in soils and plants. 4th ed. CRC Press LLC. ISBN 978-1-4200-9368-1.
- Kausar, S.; Mahmood, Q.; Raja, I. A.; Khan, A.; Sultan, S.; Gilani, M. A.; Shujaat, S. (2012). Potential of *Arundo donax* to treat chromium contamination. *Ecological Engineering*, 42, 256-259.
- Kering, M. K.; Butler, T. J.; Biermacher, J. T.; Guretzky, J. A. (2012). Biomass yield and nutrient removal rates of perennial grasses under nitrogen fertilization. *Bioenergy Research*, 5, 61–70.
- Kfir, O.; Tal, A.; Gross, A.; Adar, E. (2012). The effect of reservoir operational features on recycled wastewater quality. *Resources, Conservation and Recycling*, 68, 76-87.
- Kharraz, J.; El-Sadek, A.; Ghaffour, N.; Mino, E. (2012). Water scarcity and drought in WANA countries. *Procedia Engineering*, 33, 14-29.
- Kirkham, M. B. (2005). Principles of soil and plant water relations. Elsevier Academic Press. USA. ISBN: 0-12-409751-0
- Kolker, A.; Quick, J. C.; Senior, C. L.; Belkin, H.E. (2012). Mercury and Halogens in Coal – Their Role in Determining Mercury Emissions From Coal Combustion. U.S. Department of the



- Interior. U.S. Geological Survey. Disponível em [http://pubs.usgs.gov/fs/2012/3122/pdf/FS2012-3122\\_Web.pdf](http://pubs.usgs.gov/fs/2012/3122/pdf/FS2012-3122_Web.pdf). Consultado a 21 de Setembro de 2014.
- Konzen, E. (2000). Alternativas de Manejo, Tratamento e Utilização de Dejetos Animais em Sistemas Integrados de Produção. Documentos, 5. Comitê de Publicações Embrapa Milho e Sorgo. ISSN: 1518-4277.
- Konzen, E.; Alvarenga, R. (2005). Manejo e Utilização de Dejetos Animais: aspetos agrônômicos e ambientais. Circular técnica 63. ISSN: 1679-1150. EMBRAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/489274>. Consultado em Abril de 2013.
- Kothe, E.; Varma, A. (2012). Bio-Geo Interactions in Metal Contaminated Soils. Soil Biology, Volume 31. ISBN: 978-3-642-23326-5. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Lado, M.; Ben-Hur, M. (2009) Treated domestic sewage irrigation effects on soil hydraulic properties in arid and semiarid zones: A review. Soil & Tillage Research, 106, 152-163.
- Lambert, A. M.; Dudley, T. L.; Robbins, J. (2014). Nutrient enrichment and soil conditions drive productivity in the large-statured invasive grass *Arundo donax*. Aquatic botany, 112, 16-22.
- Mackova, M.; Dowling, D.; Macek, T. (2006). Phytoremediation and Rhizoremediation: Theoretical Background (Focus on Biotechnology). Volume 9A. ISBN:1402049528 Springer. The Netherlands.
- Manahan, S. (2001). Fundamentals of Environmental Chemistry. Second Edition. CRC Press, LLC. Boca Raton.
- Mantineo, M.; D'Agosta, G.M.; Copani, V.; Patanè, C.; Cosentino, S.L. (2009). Biomass yield and energy balance of three perennial crops for energy use in the semi-arid Mediterranean environment. Field Crops Research, 114, 204–213.
- Marchante, E; Marchante, H. (2005). Plantas Invasoras em Portugal. Desenvolvido no âmbito do projecto INVADER (POCTI/BSE/42335/2001). Disponível em <http://www1.ci.uc.pt/invasoras/files/26cana.pdf>. Consultado em Abril de 2012.
- Marmiroli, N; Marmiroli, M.; Maestri, E. (2005). Phytoremediation and phytotechnologies: a review for the present and the future. Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation. 403-416. Edited by Irena Twardowska, Herbert E. Allen, Max M. Häggblom, Sebastian Stefaniak. Springer. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Viable Methods of Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation. Krakow, Poland.

- McWilliams, J. (2004). *Arundo donax*. Fire Effects Information System. U.S. Department of Agriculture. Forest Service. Rocky Mountain Research Station. Fire Sciences Laboratory (Producer). Disponível em <http://www.fs.fed.us/database/feis/plants/graminoid/arudon/all.html>. Consultado em Março de 2013.
- Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas (1997). Código de Boas Práticas Agrícolas para a Protecção da Água contra a Poluição por Nitratos de Origem Agrícola. Disponível em: <http://www.drapn.min-agricultura.pt/drapn/conteudos/zv/BPA/CodigoBPA.pdf>. Consultado em Março de 2013.
- Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território (2005). Problemática dos Tratamentos Integrados dos Efluentes das Suiniculturas em Portugal. O caso de Monchique. Relatório temático. Relatório de Actividades da Inspeção-Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território. Disponível em: [http://www.igaot.pt/wpcontent/uploads/2009/05/9\\_IGAOT\\_suiniculturas.pdf](http://www.igaot.pt/wpcontent/uploads/2009/05/9_IGAOT_suiniculturas.pdf). Consultado em Dezembro de 2012.
- Mirza, N.; Mahmood, Q.; Pervez, A.; Ahmad, R.; Farooq, R.; Shah, M.M.; Azim, M.R. (2010). Phytoremediation potential of *Arundo donax* in arsenic-contaminated synthetic wastewater. *Bioresource Technology*, 101, 5815-5819.
- Mishra, V. K.; Tripathi, B. D. (2008). Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology* 99, 7091-7097.
- Monte, H.M.; Albuquerque, A. (2010). Reutilização de Águas Residuais. Série Guias Técnicos 14, Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos e Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 339 p.
- Monteil-Rivera, F.; Phuong, M.; Ye, M.; Halasz, A.; Hawari, J. (2013). Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. *Industrial Crops and Products*, 41, 356-364.
- Monti, A.; Di Virgilio, N.; Venturi, G. (2008). Mineral composition and ash content of six major energy crops. *Biomass and Bioenergy*, 32, 216-223.
- Monti, A.; Zatta, A. (2009). Root distribution and soil moisture retrieval in perennial and annual energy crops in Northern Italy. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 132, 252-259.
- Mukhtar, S. (2005). Module 5: Animal Manure and Process-Generated Wastewater Treatment. Disponível em: [http://cals.ncsu.edu/waste\\_mgt/natlcenter/modules/Module%205.pdf](http://cals.ncsu.edu/waste_mgt/natlcenter/modules/Module%205.pdf). Consultado em Dezembro de 2012.
- Muyen, Z.; Moore, G.A.; Wrigley, R.J. (2011). Soil salinity and sodicity effects of wastewater irrigation in South East Australia. *Agricultural Water Management*, 99, 33-41.

- Nackley, L.; Vogt, K.A.; Kim S. (2014). *Arundo donax* water use and photosynthetic responses to drought and elevated CO<sub>2</sub>. *Agricultural Water Management*, 136, 13-22.
- Nassi o Di Nasso, N.; Angelini L. G.; Bonan, E. (2010). Influence of fertilisation and harvest time on fuel quality of giant reed (*Arundo donax* L.) in central Italy. *European Journal of Agronomy*, 32 (3), 219-227.
- Navarro, P.; Iglesias, C.; Català, R. (2013). Potencialidad de uso de *Arundo donax* como biocombustible sólido. 6º Congreso Florestal Español. 6CFE01-534. Disponível em <http://www.congresoflorestal.es/actas/doc/6CFE/6CFE01-534.pdf>. Consultado a 21 de Setembro de 2014.
- Norgren, M.; Edlund, H. (2014). Lignin: Recent advances and emerging applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, in press.
- NP 84 (1965). Solos. Determinação do teor em água. 2 p.
- Oliveira J.F.S. (1995). A Lagunagem em Portugal. Conceitos básicos e aplicações práticas. Edições Universitárias Lusófonas, Lda. Lisboa. ISBN: 8296-01-0.
- Oliveira, J.S., Duarte, M.P., Christian, D.G., Eppel-Hotz, A., Fernando, A.L. (2001) Environmental aspects of *Miscanthus production*. In: Jones MB, Walsh M (eds.) *Miscanthus for energy and fibre*. James & James (Science Publishers) Ltd, London, 172-178.
- Olsen, S.R.; Cole, C.V.; Watanabe, F.S.; Dean, L.A. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. United States Department of Agriculture (USDA) Circular 939. U.S. Government Printing Office, Washington D.C., EUA.
- Ostonen, I.; Püttsepp, Ü.; Biel, C.; Alberton O.; Bakker; M.R; Löhmus K.; Majdi, H.; Metcalfe D.; Olsthoorn, A.F.M.; Pronk, A.; Vanguelova, E.; Weih, M.; Brunner, I. (2007). Specific root length as an indicator of environmental change. *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*. Official Journal of the Societa Botanica Italiana, 141 (3), 426-442.
- Palintest Ltd (sem data). Palintest® test instructions. Palintest Ltd, Reino Unido.
- Papazoglou, E. G.; Karantounias, G. A.; Vemmos, S. N.; Bouranis, D. L. (2005). Photosynthesis and growth responses of giant reed (*Arundo donax* L.) to the heavy metals Cd and Ni. *Environment International*, 31, 243–249.
- Papazoglou, E. G.; Karantounias, G.A.; Bouranis D.L. (2005). Growth and biomass allocation of *Arundo donax* L. under heavy metal application. *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference of Environmental Science and Technology*, Rhodes Island, Greece. Disponível em: <http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=6670>. Consultado em Maio de 2013.

- Papazoglou, E. G. (2007). *Arundo donax* L. stress tolerance under irrigation with heavy metal aqueous solutions. *Desalination*, 211, 304–313.
- Papazoglou E.G.; Rozakis, S. (2011). Cardoon cultivation for combined bioenergy production and cadmium phytoextraction: an economic evaluation. *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International CEMEPE & SECOTOX Conference, Skiathos*. ISBN 978-960-6865-43-5. Disponível em: <http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=15734>. Consultado em Maio de 2013.
- Portnov, B.A.; Safriel, U.N. (2004). Combating desertification in the Negev: dryland agriculture vs. dryland urbanization. *Journal of Arid Environments*, 56, 659-680.
- Pueyo, M.; López-Sánchez, J.F.; Rauret, G. (2004). Assessment of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta*, 504, 217-226.
- Qadir, M.; Sharma, B.R.; Bruggeman, A.; Choukr-Allah, R.; Karajeh, F. (2007). Non-conventional water resources and opportunities for water augmentation to achieve food security in water scarce countries. *Agricultural Water Management*, 87, 2-22.
- Quirino, B. F.; Noh, Y. S.; Himelblau, E.; Amasino, R. M. (2000). Molecular aspects of leaf senescence. *Trends in plant science*, 5 (7), 275-282.
- Rascio, N.; Navari-Izzo, F. (2011). Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?. *Plant Science*, 180, 169-181.
- Rebhun, M. (2004) Desalination of reclaimed wastewater to prevent salinization of soils and groundwater. *Desalination*, 160, 143-149.
- Rebora, C.; Lelio, H.; Gómez, L.; Ibarguren, L. (sd). Wastewater use in energy crops. *Wastewater – Treatment and Reutilization*, pp. 361-374. ISBN: 978-953-307-249-4. Disponível em <http://www.intechopen.com/books/waste-water-treatment-and-reutilization/waste-water-use-in-energy-crops-production>. Consultado em Maio de 2012.
- Reinman, C; Caritat, P. (1998). Chemical elements in the environment; *Factcheets for the geochemist and environmental scientist*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, 398p.
- Rittmann, B.; Mayer, B.; Westerhoff, P.; Edwards, M. (2011). Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere*, 84, 846-853.
- Rivett, M.; Buss, S.; Morgan, P.; Smith, W.; Bemment, C. (2008). Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research*, 42, 4215-4232.
- Ross, D. S.; Ketterings, Q. (2011). Recommended Methods for Determining Soil Cation Exchange Capacity – Chapter 9. *Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United*

- States. Cooperative Bulletin No. 493. Disponível em <http://extension.udel.edu/lawngarden/files/2012/10/CHAP9.pdf>. Consultado em Agosto de 2014.
- Sarath, G.; Baird, L. M.; Mitchell, R. B. (2014). Senescence, dormancy and tillering in perennial C<sub>4</sub> grasses. *Plant Science*, 217-218, 140-151.
- Schramel, O.; Michalke, B.; Kettrup, A. (2000). Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *The Science of the Total Environment*, 263, 11-22.
- Scordia, D.; Cosentino, S. L.; Lee, J. W.; Jeffries, T. H. (2011). Dilute oxalic acid pretreatment for biorefining giant reed (*Arundo donax* L.). *Biomass and Bioenergy*, 35 (7), 3018-3024.
- Scordia, D.; Cosentino, S. L.; Lee, J. W.; Jeffries, T. H. (2012). Bioconversion of giant reed (*Arundo donax* L.) hemicellulose hydrolysate to ethanol by *Scheffersomyces stipitis* CBS6054. *Biomass and Bioenergy*, 39, 296-305.
- Scordia, D.; Cosentino, S. L.; Jeffries, T. H. (2013). Enzymatic hydrolysis, simultaneous saccharification and ethanol fermentation of oxalic acid pretreated giant reed (*Arundo donax* L.). *Industrial Crops and Products*, 49, 392-399.
- Shatalov, A. A.; Pereira, H. (2005). Kinetics of organosolv delignification of fibre crop *Arundo donax* L. *Industrial Crops and Products*, 21 (2), 203-210.
- Siebert, S.; Döll, P. (2010). Quantifying blue and green virtual water contents in global crop production as well as potential production losses without irrigation. *Journal of Hydrology*, 384, 198-217.
- Spencer, D.F.; Liow P.; Chan, W.; Ksander, G.G.; Getsinger, K.D. (2006). Estimating *Arundo donax* shoot biomass. Short communication. *Aquatic Botany*, 84, 272-276.
- Stillwell, A.; Hoppock, D.; Webber, M. (2010). Energy Recovery from Wastewater Treatment Plants in the United States: A Case Study of the Energy-Water Nexus. *Sustainability*, 2, 945-962.
- Sugiura, Ai (2009). Waterrenew: Wastewater polishing using renewable energy crops. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. School of Applied Sciences, Cranfield Univesity. Disponível em <https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/handle/1826/4094>. Consultado em Maio de 2012.
- Sun, H.; Wang, Z.; Gao, P.; Liu, P. (2014). Selection of aquatic plants for phytoremediation of heavy metal in electroplate wastewater. *Acta Physiologiae Plantarum*, 35, 355-364.

- Supit, I.; van Diepen, C.A.; Boogaard, H.L.; Ludwig F.; Baruth, B. (2010). Trend analysis of the water requirements, consumption and deficit of field crops in Europe. *Agricultural and Forest Meteorology*, 150, 77-88.
- Swallen, J. (1969). Grasses: Their use in building. US Department of Housing and Urban Development. Leaflet n.º 1. Washington, D.C.
- Tani, F.H.; Barrington, S. (2005). Zinc and copper uptake by plants under two transpiration rates. Part II. Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* L.). *Environmental Pollution*, 138 (3), 548-558.
- Thornby, D.; Spencer, D.; Hanan, J.; Sher, A. (2007). *L-DONAX*. a growth model of the invasive weed species. *Arundo donax* L. *Aquatic Botany*, 87, 275-284.
- Trinh, L.T.; Duong, C.C.; Van Der Steen; P., Lens, P.N.L. (2013). Exploring the potential for wastewater reuse in agriculture as a climate change adaptation measure for Can Tho City, Vietnam. *Agricultural Water Management*, 128, 43-54.
- Turnau, K.; Orlowska, E.; Ryszka, P; Zubek, S.; Anielska, T.; Gawronski, S.; Jurkiewicz, A. (2005). Role of mycorrhizal fungi in phytoremediation and toxicity monitoring of heavy metal rich industrial wastes in southern poland. 533-551. Edited by Irena Twardowska, Herbert E. Allen, Max M. Häggblom, Sebastian Stefaniak. Springer. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Viable Methods of Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation. Krakow, Poland.
- Tzanakakis, V.A.; Paranychanakis, N.V.; Angelakis, A.N. (2009). Nutrient removal and biomass production in land treatment systems receiving domestic effluent. *Ecological Engineering*, 35, 1485-1492.
- USDA-NRCS Plants Database/Hitchcock, A.S. (rev. A. Chase) (1950). Manual of the grasses of the United States. USDA Miscellaneous Publication No. 200. Washington. DC.
- Vamerali, T; Bandiera, M.; Mosca, G. (2010). Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8, 1-17.
- Vandecasteele, C.; Block, C.B. (1993) *Modern Methods for Trace Element Determination*, John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido, 330 p.
- Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, 913-933.
- Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Andersen, L. K.; Vassileva, C. G.; Morgan, T. J. (2012). An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1-33.

- Venendaal, R.; Jørgensen U.; Fosters, C.A. (1997). European energy crops: a synthesis. *Biomass and Bioenergy*, 13 (3), 147-185.
- Visioli, G.; Marmioli, N. (2012). The proteomics of heavy metal hyperaccumulation by plants. *Journal of proteomics*, 79, 133–145.
- Walkley, A.; Black, I.A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 34, 29-38.
- Watanabe, F.S.; Olsen, S.R. (1965). Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO<sub>3</sub> extracts from the soil. *Soil Science Society of America, Proceedings*, 29, 677-78.
- Watts, S.; Halliwell, L. (1996). Appendix 3 - Detailed field and chemical methods for soil. In: Watts, S. and Halliwell, L. (eds), *Essential Environmental Science, Methods & Techniques*, Routledge, Londres, Reino Unido, pp 475-505.
- Wild, A. (1992). *Condiciones del suelo y desarrollo de las plantas segun Russel*. Tradução espanhola. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, Espanha.
- Williams, C.M.J.; Biswas, T.K.; Schrale, G.; Virtue, J.G.; Heading, S. (2008). Use of saline land and wastewater for growing a potential biofuel crop (*Arundo donax* L.) irrigation. *Irrigation Australia 2008*, Conference May 20, South Australian Research and Development Institute, Melbourne.
- Withington, J.M.; Reich, P.B.; Oleksyn J.; Eissenstat, D.M. (2006). Comparison of structure and life span in roots and leaves among temperate trees. *Ecological Monographs* 76, 381 – 397.
- Xu, X; Gao, B.; Zhao, Y.; Chen, S.; Tan, X.; Yue, Q.; Lin, J.; Wang, Y. (2012). Nitrate removal from aqueous solution by *Arundo donax* L. reed based anion exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, 203–204, 86-92.
- Yamaji, N; Ma, J. F. (2014). The node, a hub for mineral nutrient distribution in graminaceous plants. *Trends in Plant Science*, 19 (9), 556-563.
- Yobouet, Y. A.; Adouby, K.; Trokourey, A.; Yao, B. (2010). Cadmium, Copper, Lead and Zinc speciation in contaminated soils. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2(5), 802-812.
- Yudovich, Y. E.; Ketris, M. P. (2006). Chlorine in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 67, 127–144.
- Zanetti, G. (2007). *Lectina dos Rizomas de Arundo donax L.: Purificação, Caracterização, Propriedades, Imuno-histoquímica e Separação das Isoformas*. Tese apresentada à Universidade

Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do grau de doutor em botânica. Brasil.

Zevenhoven, R.; Kilpinen, P. (2004). Control of pollutants in flue gases and fuel gases. The Nordic Energy Research Programme Solid Fuel Committee and Helsinki University of Technology. Report TKK-ENY-4. ISBN 951-22-5527-8.